

N° d'ordre :

THÈSE

présentée à la
Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean - Michel LEGER

SUJET de la THESE : Transformations de phases dans les solides
ferromagnétiques sous très haute pression.

Soutenue le 13 Avril 1970 devant la commission d'Examen

M. R. LUCAS.....Président

MM. J. FRIEDEL.....
B. VODAR.....

} Examinateurs

J. SAUREL.....Invité

PARIS 1970

N° d'ordre :

THÈSE

présentée à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean - Michel LEGER

SUJET de la THESE : Transformations de phases dans les solides
ferromagnétiques sous très haute pression.

Soutenue le 13 Avril 1970 devant la commission d'Examen

M. R. LUCAS..Président

MM. J. FRIEDEL..... }
B. VODAR..... } Examineurs

J. SAUREL.....Invité

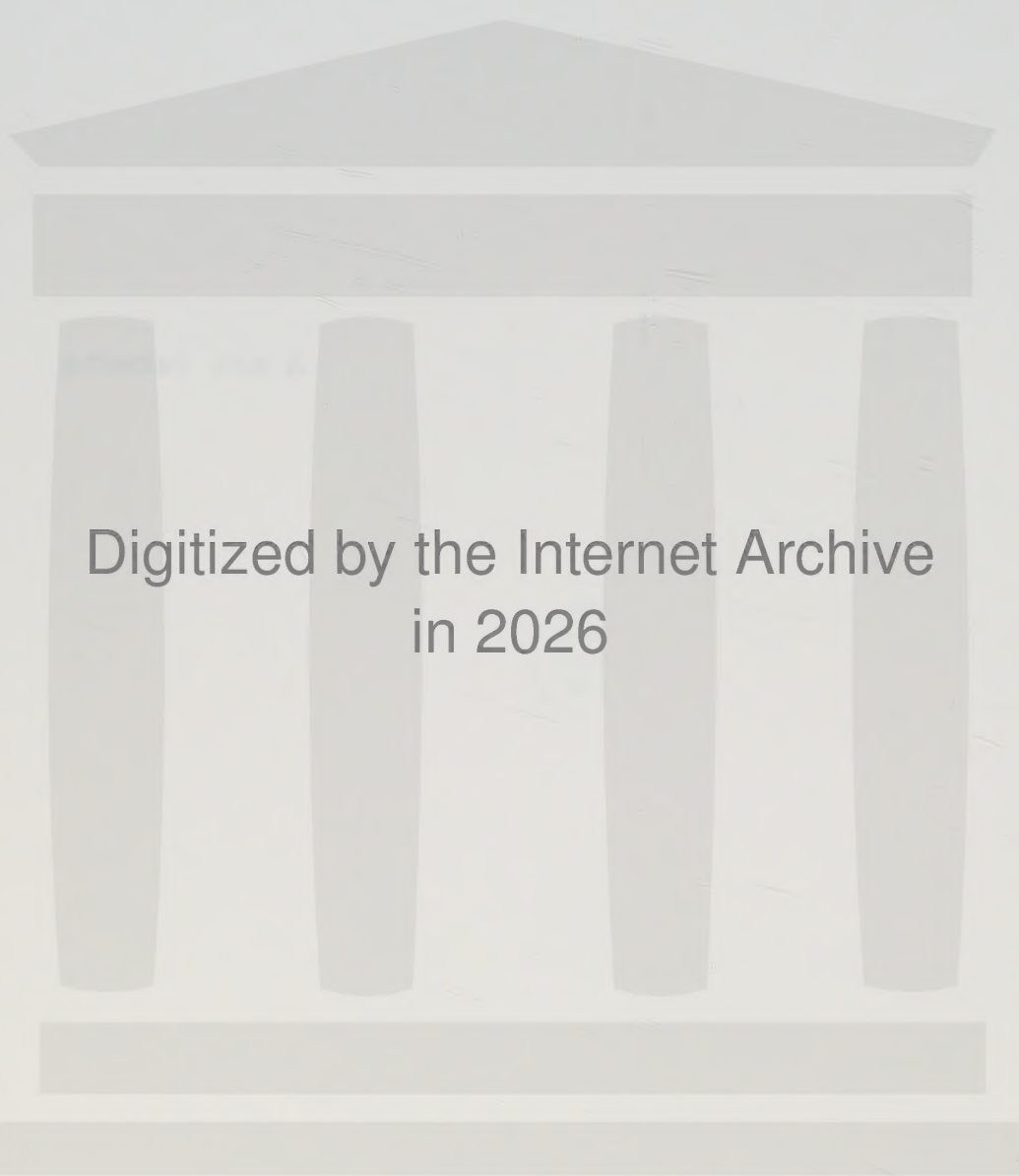
PARIS 1970



A mes Parents

A. WORMLEY F. MOORE

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DES HAUTES ETAPES



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551504_0015

A Monsieur B. VODAR

Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions

Respectueux hommage

Le travail exposé ici a été effectué au Laboratoire des Hautes Pressions, que dirige Monsieur VODAR.

Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son Laboratoire, et la confiance dont il a sans cesse fait preuve à mon égard.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur LUCAS, membre de l'Institut, d'avoir bien voulu diriger mes travaux, et accepter la présidence du Jury de cette Thèse. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement Monsieur le Professeur SAUREL qui m'a accordé son Parrainage auprès du Centre National de la Recherche Scientifique, et qui m'a toujours témoigné une sympathie d'un grand réconfort.

Je tiens à rendre un hommage tout particulier à Monsieur le Professeur FRIEDEL, auprès de qui j'ai trouvé conseils et encouragements et qui a bien voulu m'honorer de sa participation au Jury de cette thèse.

Je remercie très chaleureusement Mademoiselle SUSSE, Maître de Recherches, et Monsieur EPAIN, Ingénieur, qui m'ont guidé dans mes tentatives de débutant, et qui n'ont cessé de me procurer leur aide au cours de mon travail.

J'ai enfin une dette de reconnaissance envers chacun des membres du Laboratoire, qui, Chercheurs, Ingénieurs, Techniciens ou Administratifs, m'ont prêté leur concours dans l'élaboration de cette thèse. Il m'est très agréable de remercier plus particulièrement Monsieur DELLALIAN, pour sa précieuse collaboration dans la préparation des expériences.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

- | | | | |
|---|---|---|------|
| 1 | - | Théorie de Heisenberg-Dirac
du ferromagnétisme | P. 3 |
| 2 | - | Les diverses sortes d'échanges | P. 6 |

CHAPITRE I

Méthodes et Techniques expérimentales

- | | | | |
|------|---|--|-------|
| I | - | Travaux antérieurs | P. 9 |
| II | - | Détermination du type de l'appareil produisant la pression | P. 19 |
| III | - | Choix de la méthode de mesure | P. 20 |
| IV | - | Description de l'appareillage | P. 22 |
| | | 1. Appareillage pour la détermination des variations des températures de Curie sous l'effet de la pression | |
| | | 2. Dispositif de chauffage et de refroidissement | |
| | | 3. La presse hydraulique | |
| | | 4. Appareils haute pression à pistons profilés du type belt | |
| | | 5. Les cellules de mesures | |
| V | - | Mesure de la pression | P. 40 |
| VI | - | Détermination de la température | P. 48 |
| VII | - | Gradients de pression et de température dans l'échantillon | P. 51 |
| VIII | - | Analyse thermique différentielle | P. 53 |

CHAPITRE II

Variations des températures de transition magnétique sous l'effet des très hautes pressions.

Résultats expérimentaux

- | | | | |
|-----|---|---|-------|
| I | - | Principaux avantages de la méthode expérimentale utilisée | P. 57 |
| II | - | Origine des échantillons | P. 58 |
| III | - | Variations de la température de Curie des métaux de transition 3d sous l'effet de très hautes pressions | P. 62 |
| | | 1. le nickel | |
| | | 2. le fer | |
| | | 3. le cobalt | |

IV	-	Variations de la température de Curie des alliages Fer-Nickel sous l'effet des très hautes pressions	P. 74
	1.	Alliage 30 Ni - 70 Fe	
	2.	Alliage 36 Ni - 64 Fe	
	3.	Alliages 53 Ni - 74 Fe et 64 Ni-36 Fe	
	4.	Alliage 74 Ni - 26 Fe	
	5.	Alliage 93 Ni - 7 Fe	
V	-	Variations de la température de Curie des alliages Co-Ni sous l'effet des très hautes pressions	P. 86
VI	-	Transformations de phases dans les alliages fer-rhodium	P. 95
VII	-	Variations de la température de Curie du dioxyde de chrome sous très hautes pressions	P.100
VIII	-	Utilisation des transformations de phases du second ordre pour l'étalonnage des appareils haute pression	P.101

CHAPITRE III

Variations des températures de transition magnétique sous l'effet de très hautes pressions

Résultats théoriques

Comparaison avec les résultats expérimentaux

I	-	Thermodynamique	P.109
	1.	Thermodynamique des points de transition	
	2.	Potentiel thermodynamique d'un corps ferromagnétique au voisinage du point de Curie	
	3.	Thermodynamique et modèle du champ moléculaire	
	4.	Potentiel thermodynamique dans l'approximation du champ moléculaire	
II	-	Application des relations thermodynamiques	P.131
	1.	le fer	
	2.	le nickel	
	3.	le cobalt	
	4.	les alliages fer-nickel	
	5.	les alliages nickel-cobalt	
	6.	oxyde de chrome CrO_2	

	7.	alliages fer-rhodium	
	8.	conclusion concernant l'interprétation thermodynamique des résultats	
III	-	Calcul de l'effet de la pression sur la température de Curie du nickel par une théorie à électrons itinérants	P. 148
	1.	structure de bande et Hamiltonien d'interaction pour le nickel	
	2.	calcul de la susceptibilité para- magnétique	
	3.	effet de la pression sur la tempé- rature de Curie	
IV	-	Application de la théorie à électrons itinérants pour le calcul de l'effet de la pression sur la température de Curie des alliages Ni-Fe et Ni-Co	P. 168
V	-	Essai d'interprétation des résultats concernant les alliages Fe-Ni à partir d'un modèle à 2 états électroniques pour le fer γ	P.171
VI	-	Alliages Fer-Rhodium	P.180

CONCLUSION GENERALE

P.184

I N T R O D U C T I O N

Les propriétés magnétiques des matériaux qui se comportent comme le fer ont depuis longtemps fourni un vaste domaine d'investigations. La diversité très grande des phénomènes ferromagnétiques, la nécessité continuelle de coordonner les résultats expérimentaux, le vaste champ des applications actuelles ou possibles, le caractère fondamental des problèmes théoriques soulevés, sont les principaux éléments qui se sont conjugués pour faire du ferromagnétisme un centre d'intérêt extrêmement important en contraste violent avec l'étroitesse apparente du sujet, un nombre très limité de substances possédant en effet ces propriétés.

Il n'existe pas, à l'heure actuelle, une théorie du ferromagnétisme qui soit complètement satisfaisante, et cela est particulièrement vrai pour tout ce qui concerne les interactions d'échange, interactions qui sont à la base même de l'existence du ferromagnétisme. Il apparaît donc naturel de chercher à rassembler le plus grand nombre possible de résultats expérimentaux pour tenter de mieux comprendre ensuite les phénomènes physiques mis en jeu. Un moyen d'études particulièrement fructueux, consiste à faire varier ces interactions d'échange en modifiant le paramètre du réseau cristallin. On peut y parvenir, soit en introduisant quelques atomes étrangers, soit en exerçant sur le corps étudié des contraintes à l'aide d'une pression par exemple. Ce dernier moyen est de beaucoup préférable, car on n'introduit ainsi, aucun atome étranger perturbateur, et de plus, on peut faire varier d'une façon très appréciable la maille cristalline. Pour les métaux, l'application d'une pression de l'ordre de 100 kbar produit une diminution du volume qui correspond à un refroidis-

sement de l'ordre de 1300°K . La pression est un paramètre physique fondamental ; son utilisation est cependant récente, car l'obtention des pressions élevées soulève des problèmes technologiques relativement difficiles qui n'ont été surmontés que depuis quelques années. A ce propos, il est impossible de ne pas évoquer P.W. BRIDGMAN (I), prix Nobel de physique 1946, qui est resté pendant une quarantaine d'années le pionnier incontesté de ce domaine, et qui a réalisé de nombreuses expériences fondamentales dont les résultats servent encore très souvent de référence, mais dont aucune ne concerne directement les phénomènes magnétiques.

Nous avons entrepris d'étudier l'influence de la pression sur la température de Curie des corps ferromagnétiques ; en effet, cette température est étroitement reliée aux interactions d'échange existantes dans le cristal ; nous nous sommes consacrés plus particulièrement à l'étude des métaux de transition 3d, et de quelques uns de leurs alliages.

I - THEORIE DE HEISENBERG-DIRAC DU FERROMAGNETISME

La théorie générale du ferromagnétisme a d'abord été établie par Weiss (2), qui a expliqué les résultats observés de façon phénoménologique en introduisant un champ moléculaire qui est proportionnel à l'aimantation σ , et qui s'ajoute au champ extérieur appliqué : $H_m = n\sigma$ (n est le coefficient du champ moléculaire). Grâce à cette hypothèse, on peut montrer que le matériau est aimanté spontanément en-dessous d'une température critique θ , nommée température de Curie. Au-dessus de cette température, le comportement du corps est paramagnétique, et la susceptibilité est donnée par la loi de Curie-Weiss :

$$X = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{avec} \quad \theta = nC = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1) n}{3 k}$$

g est le facteur de Landé ; μ_B est le magnéton de Bohr, S le moment cinétique total.

L'origine du champ moléculaire est restée longtemps inconnue ; sa grandeur, de l'ordre de 10^7 Oe est si élevée qu'il ne peut provenir de phénomènes magnétiques.

C'est Heisenberg³ qui a montré que le couplage entre les électrons a une origine purement quantique, et provient de ce que l'on nomme l'échange, qui n'a pas d'équivalent classique, et qui est lié à l'indiscernabilité des électrons et au principe de Pauli. L'intégrale d'échange J est dans le cas de deux électrons :

$$J = \langle \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) | \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} | \phi_a(r_2) \phi_b(r_1) \rangle$$

ϕ_a et ϕ_b sont les fonctions d'ondes atomiques.

Dirac⁴ a montré que l'interaction de deux électrons peut être représentée de façon équivalente par un hamiltonien de spins :

$$H = - 2 \sum_i \sum_{j>i} J_{ij} \vec{R}_{ij} \vec{s}_i \vec{s}_j$$

Dans le cas d'un solide, la généralisation est délicate, mais, en considérant que l'intégrale d'échange J est la même pour tous les z plus proches voisins, et nulle pour les autres, on obtient :

$$H = - 2 J \sum \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

En négligeant les fluctuations on peut montrer que ceci produit un effet équivalent à celui du champ moléculaire en posant

$$n = \frac{2 z J}{N g^2 \mu^2} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{2 z J S (S + 1)}{3 k}$$

Dans le modèle du champ moléculaire, le coefficient du champ moléculaire et la température de Curie sont directement proportionnels à l'intégrale d'échange.

En recherchant une loi générale, Bethe⁵ a constaté qu'en reportant pour différents corps, soit la valeur de la température de Curie (J positive) soit la valeur de la température de Néel (J négative), on obtient une courbe régulière en prenant pour variable le rapport R/r où R est la distance interatomique et r le rayon de la couche électronique non saturée. Néel⁶ a obtenu une courbe similaire en prenant pour variable $R - r$.

Tableau I (Valeurs d'après (7))

(	:	:	:	:	:	° K	)
(	:	R	:	r	:	Température de	)
(	:	A°	:	A°	:	Curie ou de Neel	)
(	-----	-----	-----	-----	-----	-----	)
(Mn	:	2,52	:	1,71	:	530	)
(	:		:		:		)
(Cr	:		:		:	312	)
(	:		:		:		)
(Fe	:	2,50	:	1,58	:	1 040	)
(	:		:		:		)
(Co	:	2,51	:	1,38	:	1 400	)
(	:		:		:		)
(Ni	:	2,51	:	1,27	:	630	)
(	:		:		:		)
(Gd	:	3,35	:	1,08	:	290	)
(	:		:		:		)

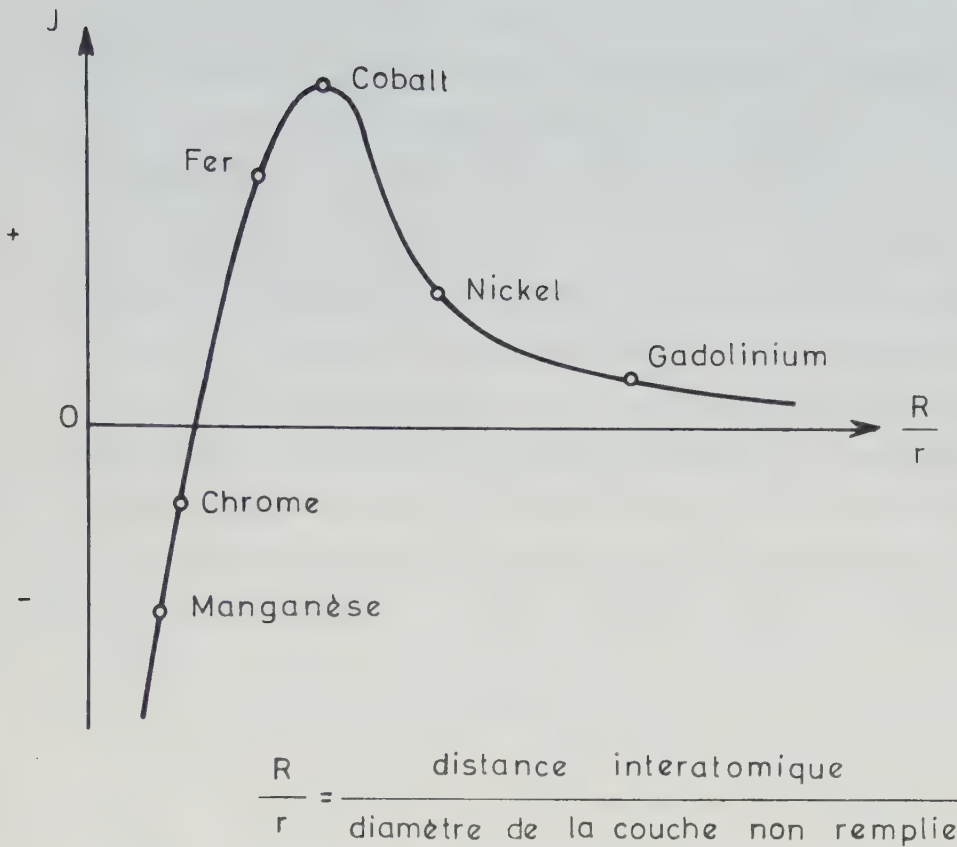


Figure 1 - Courbe de Bethe

Il faut bien souligner que cette courbe a été obtenue au moyen d'atomes d'espèces différentes placés les uns par rapport aux autres, aux distances fixées par le rapport R/r . On conçoit que pour des atomes d'espèces données, l'énergie d'interaction puisse varier suivant une loi bien déterminée de la distance, sans que l'on puisse ramener à une loi unique les lois relatives à des atomes d'espèces différentes. Cependant, le fait que pour des atomes d'espèces différentes on ait obtenu une seule courbe régulière, laisse supposer que la loi

de variation en fonction de la distance interatomique est aussi unique.

Cette représentation permet d'expliquer pourquoi les corps, tels que Mn Bi , Mn_2Sb , CrO_2 , sont ferromagnétiques alors que leurs composants ne le sont pas : par exemple, les atomes de bismuth sont assez volumineux pour écarter les atomes de manganèse de telle sorte que le rapport R/r augmente suffisamment pour que l'intégrale d'échange devienne positive. Au contraire, le rapport R/r diminue si on soumet le corps à une pression hydrostatique (on suppose que le diamètre de la couche électronique non saturée qui est interne, ne varie pratiquement pas) et le point représentatif doit donc se déplacer sur la courbe vers la gauche, ce qui fournit ainsi le sens de variation de la température de Curie. Les premières expériences concluantes effectuées sous pression, celles de Patrick(8) en 1954, ont montré que la température de Curie du nickel augmente avec la pression, que celles du fer et du cobalt ne varient pas dans les limites des erreurs expérimentales, d'ailleurs assez larges, mais que par contre, la température de Curie du gadolinium diminue avec la pression en opposition avec ce qui est indiqué par cette courbe. On a d'abord pensé qu'il n'était pas judicieux de faire figurer le gadolinium sur cette courbe puisque les couches électroniques en jeu sont différentes : couche 4 f au lieu de la couche 3 d ; on a donc construit une nouvelle courbe d'interaction valable uniquement pour les métaux des terres rares, mais là encore, les prédictions ainsi basées se sont révélées récemment inadéquates (9). On est donc conduit à se demander si les hypothèses avancées au cours du traitement de Heinsberg-Dirac sont valables ; en particulier les fluctuations ont été négligées ainsi que les interactions avec tous les

atomes qui ne sont pas les plus proches voisins. Divers traitements tenant compte de ces effets ont été proposés, mais dans tous les cas on trouve que la température de Curie est directement proportionnelle à l'intégrale d'échange J , avec des facteurs de proportionnalité qui ne diffèrent que légèrement. En fait, une des causes primordiales de désaccord semble être due à la théorie de Heitler-London (10) qui sert de base et qui suppose que les électrons responsables du ferromagnétisme sont liés à des atomes donnés et ne participent pas à la conduction électrique.

II - LES DIVERSES SORTES D'ECHANGES .

Le modèle de Heisenberg que nous avons brièvement évoqué est un modèle idéal qu'il semble un peu vain de vouloir améliorer par des retouches. Dans ce modèle, on considère que les électrons couplés appartiennent à des atomes définis et assez bien séparés pour avoir presque les caractéristiques des atomes libres ; c'est ce que l'on appelle l'échange direct. Dans la nature on trouve en réalité plusieurs types différents d'échange. Dans les métaux des terres rares, comme le gadolinium, on observe l'échange indirect : les électrons appartenant à la couche interne non saturée des atomes sont couplés entre eux de façon indirecte par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans les isolants on observe le superéchange : les électrons couplés appartiennent à des atomes magnétiques qui sont intercalés entre des atomes non magnétiques et qui sont liés à ces derniers chimiquement mais non de façon métallique. Enfin,

comme on le verra au chapitre IV, dans les métaux de transition du groupe du fer on observe l'échange itinérant : les électrons de la couche 3 d sont couplés entre eux, mais sont libres tout au moins en partie, et participent à la conduction électrique. Il importe donc d'examiner systématiquement les variations des températures de Curie avec les distances interatomiques suivant les différentes sortes d'échange que nous venons d'énumérer. L'application des hautes pressions fournit en effet un moyen très puissant de vérifier en détail si les théories qui expliquent les propriétés observées à la pression ordinaire, c'est à dire pour un paramètre cristallin donné, sont encore valables quand ce paramètre varie. Une étude similaire, mais ayant débuté légèrement avant la nôtre, a été consacrée aux métaux terres rares (9), aussi avons nous décidé d'examiner le cas des métaux de transition du groupe du fer. Remarquons au passage que leur étude expérimentale est plus difficile car les valeurs de leur température de Curie sont élevées. A la lumière de ce qui précède, il est nécessaire d'en revenir aux principes fondamentaux si l'on veut déterminer par le calcul les variations des températures de Curie avec les distances interatomiques pour les métaux de transition 3 d. Mais il ne faut pas pour autant rejeter complètement le modèle du champ moléculaire, car il possède plusieurs avantages ; il est simple, il se prête aisément aux calculs thermodynamiques et il représente assez bien beaucoup des résultats observés jusqu'à présent. Nous l'utiliserons donc aussi dans la suite de nos travaux, surtout si aucun autre modèle n'est disponible ou valable pour les corps examinés. Le nombre de travaux théoriques basés sur le ferromagnétisme de bandes et consacrés à ce sujet est encore extrêmement limité (11). Il est cependant nécessaire de rassembler

dès maintenant des résultats expérimentaux pour les comparer avec ceux fournis par les différentes théories existantes et pour susciter aussi de nouveaux travaux si ces théories se révèlent incapables de rendre compte des phénomènes observés.

Nous avons étudié l'effet de la pression sur la température de Curie pour les métaux purs 3 d (fer, nickel, cobalt) et quelques uns de leurs alliages : alliages de fer nickel, alliages de nickel cobalt. Les métaux purs avaient déjà été étudiés mais il était bon de les examiner de nouveau en étendant considérablement le domaine de pression, surtout pour le nickel dont le traitement détaillé est devenu possible récemment grâce à la connaissance précise de sa structure électronique et au fait que dans ce cas on peut faire certaines approximations qui facilitent le calcul.

L'étude systématique des alliages de fer nickel a été entreprise ; on sait que leurs températures de Curie reproduisent en fonction de la composition l'allure de la courbe de Bethe autour du maximum. L'étude des alliages de nickel cobalt complète celle du système du nickel ; en outre, le nickel et le cobalt sont voisins immédiats dans la classification périodique ce qui peut conduire à des modèles intéressants pour ces alliages. Nous avons étudié également l'oxyde de chrome Cr O_2 qui est ferromagnétique, son cas est intéressant puisque aucun de ses composants ne l'est ; enfin nous avons étudié deux alliages à base de fer et de rhodium qui ont la particularité de présenter deux transformations successives : antiferro-ferromagnétique et ferro-paramagnétique.

CHAPITRE I

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - TRAVAUX ANTERIEURS.

Dès la fin du siècle dernier, les physiciens se sont intéressés à la mesure des variations des propriétés magnétiques provoquées par l'application d'une pression à des substances ferromagnétiques, mais les effets étant faibles, les premiers résultats obtenus furent erratiques, souvent le sens même n'en était pas certain : en 1882 WEISSMUTH⁽¹⁾, en 1887 H. TOMLINSON⁽²⁾ étudièrent sans succès l'aimantation en fonction de la pression, mais celle-ci limitée à 10 bars était beaucoup trop faible ; en 1898, H. NAGAOKA et K. HONDA⁽³⁾ entreprirent de vérifier expérimentalement la relation thermodynamique $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right) = -\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)$ (σ aimantation, H champ magnétique, V volume) sur des échantillons de fer et de nickel soumis à des pressions atteignant 300 bars, et à des champs magnétiques de 75 Oe, là encore, aucun résultat ne fut concluant, comme pour les travaux de F.C. FRISBIE⁽⁴⁾ en 1904. Cette situation se prolongea jusqu'à ce que P.W. BRIDGMAN⁽⁵⁾ eût développé la technologie des hautes pressions. Dès lors, de nombreux travaux furent entrepris, notamment par les géophysiciens (6) (7), en vue d'obtenir des renseignements sur les matériaux composant les couches terrestres à grandes profondeurs, et éventuellement la nature du champ magnétique de la terre même. En 1925, C.S. YEH⁽⁸⁾ effectua, à la température ordinaire, une étude de l'effet de la pression sur la perméabilité magnétique du nickel, du cobalt et du fer jusqu'à

13 kilobars. Ce travail fut suivi par celui de R.L. STEINBERGER⁽⁹⁾ en 1933 qui refit essentiellement les mêmes expériences avec cependant une technique améliorée pour le recuit des échantillons ; celles-ci n'avaient pas pour but explicite la mesure de la température d'un point de transition magnétique, mais maintenant on pense que STEINBERGER provoqua un changement de phases dans un alliage fer nickel (30 Ni-70 Fe) celui-ci passant de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique par application de la pression à la température ambiante. La première tentative vraiment destinée à mesurer la variation d'une température de Curie a été tentée par L. ADAMS et J.W. GREEN⁽⁶⁾ en 1931 qui étudièrent alors le fer, le nickel, la magnétite, un acier fer nickel, et un fer météoritique, en utilisant la méthode suivante : l'échantillon sert de noyau pour un petit transformateur ; la tension aux bornes de l'enroulement secondaire est en première approximation proportionnelle à la perméabilité magnétique initiale qui varie rapidement au point de Curie. Cette méthode, qui n'est pas conventionnelle, est cependant très satisfaisante pour déterminer des variations de cette température ; la pression maximale était limitée à 3,5 kilobars et ils obtinrent comme résultats que les températures de Curie de tous les corps étudiés ne variaient pas avec la pression ; ceci ne fut pas confirmé par les travaux ultérieurs et est probablement dû à des erreurs d'origine thermique. En 1937, A. MICHELS (10) et al. ont utilisé la discontinuité de $\frac{I}{R} \quad \frac{dR}{dT}$ (R résistance électrique) en fonction de la température, pour déterminer le point de Curie. De cette façon, un déplacement des points de transition a pu être mis en évidence pour l'alliage 70 Ni- 30 Cu et pour un monel. Cette méthode, qui requiert des mesures très précises de la résistance électrique sur de larges intervalles de température,

est encore rendue plus délicate par le fait que cette résistance dépend aussi de la pression. En 1939, H. EBERT et A. KUSSMANN⁽¹¹⁾ ont employé des champs magnétiques élevés pour obtenir l'effet de la pression sur l'aimantation de différents alliages fer nickel ; dans ce cas les températures de Curie étaient définies de façon conventionnelle, mais là encore, le résultat observé fut que les variations étaient nulles pour tous les corps ; par la suite, A. MICHELS et S.R. de GROOT⁽¹²⁾ ont montré que cette dernière méthode expérimentale n'était pas assez précise pour mettre en évidence de faibles variations des points de Curie. En 1954, PATRICK⁽¹³⁾ reprit la méthode d'ADAMS et GREEN pour étudier jusqu'à 8 kbar les variations des points de transition. Il fut le premier à obtenir des résultats cohérents, qui servent encore de référence pour ce domaine limité de pression. Il utilisa deux enceintes différentes, la première jusqu'à une température de 700°K avec un liquide comme milieu compresseur et la seconde jusqu'à 1400°K avec de l'argon ; il étudia ainsi le gadolinium, le nickel, le fer, le cobalt et divers alliages. Cependant, dans le cas du fer et du cobalt, aucun résultat décisif ne fut atteint la pente des variations donnée est : $0 \pm 0,1^\circ\text{K/kbar}$ pour le fer, et $0 \pm 1^\circ\text{K/kbar}$ pour le cobalt ; la marge d'incertitude est très élevée comme on peut le constater.

Dans le tableau I, nous avons rassemblé les principaux travaux concernant les variations des points d'ordre magnétique induites par la pression, notamment les points de Curie dans les substances ferromagnétiques.

Auteurs	Pression	Intervalle	Substances	Réf.
Année	Maximale	de Tempér.	étudiées	
	kbar	°K		
L.H. ADAMS			Fe, Ni, Monel	
1931	3,7	270-1300	Fe_2O_3 , FeO	6
A. MICHELS				
1937-38-41	3	270-400	Monels	10-14-15
L. PATRICK			Fe, Ni, Co, Gd	
1954	8	270-1400	Fe-Ni, Fe-Si, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{NiO}(1-x)\text{ZnO}$	13
N.P. GRAZHDANKINA			Mn As, Cr Te	
1957-61-66-67	9	270-400	Eu, Mn Te	16-17-1
VON KLITZING				
1958	4	300	Mn Au ₂	19
K. WERNER				
1959	6	270-400	Fe_2O_3 -xNiO-(1-x)ZnO	10
T. KANEKO			Mn Au ₄ Fe-Ni	
1960-63	3	270-520	CuMn _{1,2} In _{0,8}	21-22
D.S. RODBELL			Mn As	
1961	16,5	270-300	Mn ₂ Sb _{1-x} Cr _x	23

D. BLOCH			Gd, Mn ₅ Ge ₃	
			5Fe ₂ O ₃ , 3Gd ₂ O ₃	24-25
	8	115-650	Ni, Ni-Si, Gd, Tb, Dy, Ho	
1962-65-66-67-68			Mn Au ₂ , Fe-Rh	26
			ferrites terres rares	27-28

P. LANDRY

1963	8,5	170-280	Dy	29
------	-----	---------	----	----

C. FOILES

1964	8	290-920	Fe ₂ O ₃ , xNiO (1-X) ZnO	30
------	---	---------	---	----

P. SOUERS

1964	120	77-200	Yb	
			Dy	31

L.D. LIVSHITZ

	20		Coelinvar, elinvar	32
1964	35	150-300	Gd	33

L.B. ROBINSON

1964-66	25	40-300	Gd	34
			Tb, Dy	35-36

A.I. ZAKHAROV

1964	25	300-500	Fe - Rh	37
------	----	---------	---------	----

G.A. SAMARA

	35		Ni	38
1965-66	60	300-640	Mn Sb, Mn Bi	39

S. ENDO

1965	20	300-400	(Mn, Zn) O, Fe ₂ O ₃	40
------	----	---------	--	----

R. STEVENSON

1965	10	60- 90	Eu O	41
------	----	--------	------	----

C.J. ROOYMANS

1965 25 100-300 Eu Te 42

Gd, Tb, Dy, Ho 43

D.B. Mc WHAN

Tb - Y 44

1965-66-67 90 50-300 Eu₀, Eu 45

Alliages Gd-Y, GdN 46

J.M. LEGER

Ni 47

1966-67-68

Fe 48

90 200-1400 Co 49

alliages Ni-Fe Fe-Rh 50

Ni-Co

70-200 Dy 51

T. OKAMOTO

Ni, Ni-Cu 52

1966-67-68 8 300-650 Ho, Er 53

alliages Ni-Pd 54

5 120-150 Gd 55

G.R. SOKOLOVA 12 60-90 Eu O 56

1966-1968 12 130 Eu O_{0,96} Gd_{0,04}O 57

S. KUME

(Mn,Zn) O, Fe₂ O₃

1966 20 200-400 (Ni,Zn) O, Fe₂ O₃ 58

T. KAMIGAICHI

CrSr_{1,17} 59

1966 6 140-160 Cu-Ni 60

T.R. IOREE

Fe - Mn

1966 125 300 Fe - Ni 61

H. BARTHOLIN			Gd, Tb, Dy	62
1966	6	70-300	MnO	63
			Gd	64
J.E. MILTON	8	4-300	Gd,Tb,Dy,Ho,Er	65
1967				
E.G. PONYATOVSKII	23	300-700	Fe - Rh	66
1967				
R.C. WAYNE			Fe - Rh	67
1968	25	300-650	Fe-Ni, Fe-Pd, Fe-Pt	68
R.A. GRAHAM	25	300	30 Ni - 70 Fe	69
1867-1968	450		36 Ni - 64 Fe	70
E.B. ROYCE	450	300	YIG	71
1967				
I.G. CLATOR	250	300	Invar	72
1967				
I.G. AUSTIN	8	170-300	Gd-Lu, Gd-Y	
1968			alliages Heusler	73
W.E. GARDNER	15	1-12	Sc ₃ In	74
1968				
E. FAWCETT	45	80-150	Pd-Fe alliages	75
1968				
N.KAWAI	32	10-300	Gd, Tb, Dy, Ho	76
1967				

P. SCHWOB	4	16	Eu S	77
1967				
W.B. HOLZAPFEL	170	190-460	Pd - Co	78
1968				
G.T. ALFIERI		77-300	ZrFe ₂ - NbFe ₂	
1968			ZrFe ₂ - ZrCo ₂	79
V.C. SRIVASTAVA	10	4-300	EuO, EuS	
1968			Eu Se	80
J.A. KAFALAS	8	130-300	RbNiF ₃	81
1968				
MENYUK	11	300	MnAs	82
1969				

TABLEAU 1

Travaux expérimentaux concernant principalement la
variation des points de Curie sous l'effet de la
pression.

Tous ces travaux expérimentaux sont réalisés à l'aide d'appareils haute pression que l'on peut diviser en trois grandes catégories :

1°) 0 - 10 kbar
0 - 25 kbar milieu compresseur hydrostatique

2°) 0 - 40 kbar
20 - 90 kbar
30 - 150 kbar milieu compresseur solide
50 - 500 kbar

3°) pression pouvant atteindre plus de 1000 kbar :
onde de choc

Dans le premier cas, la pression, purement hydrostatique, est appliquée à un corps se trouvant au sein d'un milieu compresseur fluide, gaz ou liquide, excepté à basse température où même l'hélium est solide ; jusqu'à dix kilobars on emploie en général des bombes en acier, acier inoxydable ou cuivre - béryllium, associées à des compresseurs et multiplicateurs de pression ; pour atteindre 25 kbar on utilise un appareil à chambre cylindrique où la pression est obtenue en comprimant un liquide à l'aide d'un piston poussé par une presse hydraulique. On dit alors communément que l'on se trouve dans le domaine des hautes pressions, par opposition au domaine des très hautes pressions dans lequel les pressions sont bien sûr plus élevées mais où elles ne sont plus purement hydrostatiques car le milieu compresseur est solide ; en effet, il n'existe plus de liquide à température ordinaire, au-delà de 30 kbar ;

on utilise en général de la pyrophyllite qui est un minéral naturel comme milieu compresseur solide et l'on distingue principalement trois types d'appareils : appareil à piston cylindrique, appareil à pistons profilés ou à enclumes multiples, appareil à enclumes planes. Dans tous les cas énoncés jusqu'à maintenant on peut conserver la pression pendant des heures ou quelquefois même des semaines, et l'on dit que la pression est "statique" par opposition aux pressions "dynamiques" produites par des ondes de choc venant frapper les matériaux étudiés ; on peut alors atteindre des pressions très élevées, plusieurs centaines de kilobars, et même plusieurs mégabars, mais seulement pendant quelques microsecondes.

On considère en général que la pression exercée par une onde de choc sur l'échantillon est à peu près isotrope quand la tension de cisaillement des matériaux étudiés est très faible devant les tensions axiales produites par l'onde, mais ceci n'est pas toujours le cas (69) (70). Par ailleurs on peut remarquer que certaines transitions observées sous pression statique ou sous pression dynamique s'effectuent à des pressions tout à fait différentes (83), l'origine de ce phénomène provenant sans doute de la présence d'efforts de cisaillements importants. En outre cette technique ne permet pas une définition précise de la température.

En général c'est le domaine de températures à explorer qui impose le type d'appareil haute pression que l'on peut utiliser, la technologie étant différente suivant que l'on se trouve en dessous ou au dessus de la température ambiante.

Diverses méthodes de mesures ont été utilisées pour déterminer les variations de la température de Curie en fonction de la pression ; le plus souvent on relève la brusque

variation de la perméabilité magnétique initiale (c'est à dire avec un champ pratiquement nul) au voisinage du point de Curie, en mesurant soit la self inductance d'un enroulement bobiné sur le solide étudié, soit la mutuelle inductance entre deux enroulements placés autour de celui-ci, soit encore, et c'est le cas le plus fréquent, en utilisant l'échantillon comme noyau d'un petit transformateur. On a mesuré plus rarement, grâce à une méthode d'extraction, la f.e.m. induite dans une bobine placée à l'extérieur de l'enceinte sous pression ; enfin, on a également utilisé la mesure de la résistance électrique en fonction de la température, ou la mesure de la magnétorésistance forcée dans un champ magnétique produit à l'extérieur de la bombe.

Toutes les méthodes précédentes ont été utilisées pour déterminer les températures de Curie de corps soumis à des hautes pressions statiques. Lorsque la pression est créée de façon dynamique par une onde de choc, on détermine la variation de flux induite par l'arrivée de cette onde, l'échantillon restant à une température voisine de l'ambiante ; quand cette variation est égale à la valeur totale du flux on en déduit que la pression a déplacé le point de Curie jusqu'à la température ordinaire.

Le nombre de travaux expérimentaux consacrés à la détermination des températures de Curie sous pression a considérablement augmenté chaque année depuis 1957, mais au début du présent travail, il n'existait pas de résultats publiés concernant de telles déterminations à des pressions supérieures à 8 kilobars pour les métaux de transition de la première série et plus généralement pour tous les corps dont les points de Curie sont situés à des températures élevées.

II - DETERMINATION DU TYPE DE L'APPAREIL PRODUISANT LA PRESSION :

Pour les raisons exposées ci-avant, il sera grandement préférable d'utiliser une pression statique et la définition du domaine de température à explorer va également restreindre notre choix parmi les différents types d'appareils haute pression. La limite supérieure de ce domaine est située vers 1400°K , température à laquelle se situe le point de Curie du cobalt. Dans un appareil produisant de très hautes pressions statiques, on ne peut dépasser 450°K avec un mode de chauffage externe par suite du risque de défretage des pièces centrales en carbure de tungstène. Il nous faut donc utiliser un four placé à l'intérieur même de l'enceinte soumise à la pression. Le volume utile de l'appareil doit être alors nécessairement assez grand, ce qui rend plus difficile l'obtention des pressions très élevées. Par exemple, on ne peut pas utiliser des appareils à enclumes planes, car leur volume utile est très faible, l'épaisseur étant très petite, (de l'ordre d'une fraction de millimètre). Ces appareils, d'un maniement facile, sont par contre bien adaptés à des expériences à basse température. C'est ce qui explique que les premiers résultats expérimentaux (43) concernant les variations des points de Curie sous l'effet de très hautes pressions ont été obtenues pour les métaux des terres rares pour lesquels les températures à atteindre sont toutes inférieures à 300°K . Dans notre cas, nous avons donc renoncé à utiliser ce genre d'appareils. Nous avons rejeté en outre les appareils à piston cylindrique, qui sont d'un emploi délicat au-delà d'une pression de 45 kbar, car il est alors nécessaire d'employer un appareil à double étage. Il ne restait plus alors qu'un seul type d'appareil susceptible

d'être employé : les appareils à joints compressibles qui comprennent les appareils à pistons profilés, "belts", ou les appareils tétraédriques ou hexaédriques à enclumes multiples, dont les performances sont à peu près équivalentes. Par ailleurs il existait au laboratoire des Hautes Pressions, un appareil du type "belt" conçu, réalisé, et mis au point par Mademoiselle Susse et Monsieur Epain, pour l'étude de certaines transformations de phases (84) (85) jusqu'à 60 kbar. De plus, une variante de cet appareil, comportant des profils différents, était alors étudiée par ces auteurs et devait permettre d'atteindre par la suite des pressions de l'ordre de 100 kbar (86). Ce sont ces appareils et principalement le premier, que nous avons utilisés dans nos expériences.

III - CHOIX DE LA METHODE DE MESURE :

Pour relever les variations de la température de Curie sous l'effet de la pression, on peut utiliser différentes méthodes expérimentales suivant les propriétés mesurées : propriétés dues aux phénomènes de transport (résistance électrique) propriétés magnétiques macroscopiques (perméabilité), propriétés magnétiques microscopiques (effet Mossbauer), propriétés d'ordre magnétique (diffraction des neutrons). Les deux dernières requièrent des appareillages complexes et soulèvent des difficultés expérimentales d'autant plus considérables qu'il faut assurer le chauffage de l'échantillon. Les phénomènes de transport sont assez faciles à étudier : on peut mesurer la résistivité d'un échantillon en fonction de la température, mais les transitions, surtout pour les alliages, sont peu visibles et la

sensibilité reste faible ; les propriétés magnétiques macroscopiques sont un peu plus difficiles à déterminer : mesure de l'aimantation ou de la perméabilité en fonction de la température, mais les transitions sont très visibles, et c'est ainsi que l'on obtient la meilleure sensibilité. Il suffit d'ailleurs de relever les variations des points de Curie, en mesurant la perméabilité magnétique en champ extérieur nul, car la température de Curie ainsi définie diffère très peu de celle obtenue sous saturation. En effet, on a comparé (87) les températures de Curie définies selon les quatre méthodes suivantes :

- 1 - Disparition de l'aimantation spontanée,
- 2 - Minimum de l'effet galvanomagnétique,
- 3 - Maximum du coefficient thermique de la résistance électrique,
- 4 - Disparition de la perméabilité magnétique initiale.

C'est la première méthode qui correspond vraiment à la définition du point de Curie. Les méthodes 2 et 4 fournissent des températures de Curie très voisines et légèrement supérieures à celle de la méthode 1, mais l'écart est très faible ($0,5^{\circ}$ C pour le nickel). Par ailleurs, la troisième méthode conduit à des écarts nettement plus importants. Nous avons donc choisi d'utiliser la dernière méthode pour toutes les raisons indiquées ci-dessus. On peut alors, soit déterminer la self-inductance d'un enroulement bobiné sur l'échantillon, soit utiliser celui-ci comme noyau d'un petit transformateur muni de deux enroulements et mesurer la tension aux bornes d'un de ces enroulements, l'autre étant parcouru par un courant alternatif d'intensité constante. Ces deux méthodes sont de sensibilité équivalente et nous avons adopté la seconde qui requiert un appareillage plus simple. Elle a été utilisée par de nombreux

expérimentateurs, car elle s'adapte bien aux exigences des techniques des hautes pressions.

IV - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE :

I.- Appareillage pour la détermination des variations des températures de Curie sous l'effet de la pression.

L'échantillon placé sous pression a la forme d'un tore et constitue le noyau d'un microtransformateur. Les deux bobinages, primaire et secondaire, sont constitués d'un seul enroulement de câble thermocoax contenant deux conducteurs isolés. Nous avons utilisé le câble de plus faible diamètre possible, de façon à augmenter le nombre de spires, et à réduire le rayon de courbure. La longueur totale est de 45 cm ; la longueur soumise à la pression est de 7 cm environ, le reste étant dû aux connexions ; il en résulte que la résistance des fils est loin d'être négligeable 55 ohms pour l'un et 105 ohms environ pour l'autre.

La self inductance de chaque enroulement est approximativement donnée par :

$$L = 2 \cdot 10^{-3} \cdot \mu_r \cdot N^2 \cdot e \cdot \log \frac{D}{d}$$

L en microhenry

D diamètre extérieur du tore 3,3 mm

d diamètre intérieur du tore 1,3 mm

e épaisseur 1,5 mm

N nombre de spires : 6

μ_r perméabilité relative.

L vaut environ $10^{-2} \mu H$ pour $\mu_r = 1$.

Le schéma de principe de l'appareillage est représenté figure 1.

L'enroulement primaire est alimenté par un générateur qui fournit un courant alternatif d'une intensité constante de 100 mA à une fréquence, f , égale à 1017 Hz, d'une stabilité relative d'environ 10^{-4} . Le champ magnétique créé par ce courant est très faible, de l'ordre de l'oersted, de telle sorte que l'échantillon se trouve dans le domaine de Rayleigh où les parois des domaines se déplacent de façon réversible. La tension utile aux bornes de l'enroulement secondaire est environ $V \simeq L \cdot I \cdot 2\pi f$ (le rapport de transformation est de I , et le coefficient de couplage est voisin de l'unité) ; avec la valeur de courant donnée, la tension est de 6 μV pour $\mu_r \simeq 1$. La tension utile est approximativement proportionnelle à la perméabilité magnétique de l'échantillon, dont seules les variations autour de la température de Curie nous intéressent. En fait, on observe la présence d'une tension additionnelle qui provient de l'induction mutuelle qui existe entre les fils placés dans la gaine, cette tension reste à peu près constante et on augmente la sensibilité de la méthode en injectant à l'entrée de l'amplificateur un signal supplémentaire dont la phase et l'amplitude sont choisies convenablement pour annuler cette tension additionnelle. L'amplificateur est à bande étroite centrée sur 1017 Hz, le gain est de 80 db, avec une atténuation relative supérieure à 120 db pour la fréquence de 50 Hz. La sortie est reliée à l'entrée de l'axe Y d'un enregistreur XY.

La température est repérée au moyen d'un thermocouple en chromel-alumel, dont la soudure chaude est placée sur l'échantillon et la soudure froide dans de la glace fondante à l'extérieur de l'enceinte haute pression. La force électromotrice est mesurée à l'aide d'un potentiomètre ACIP avec une précision de

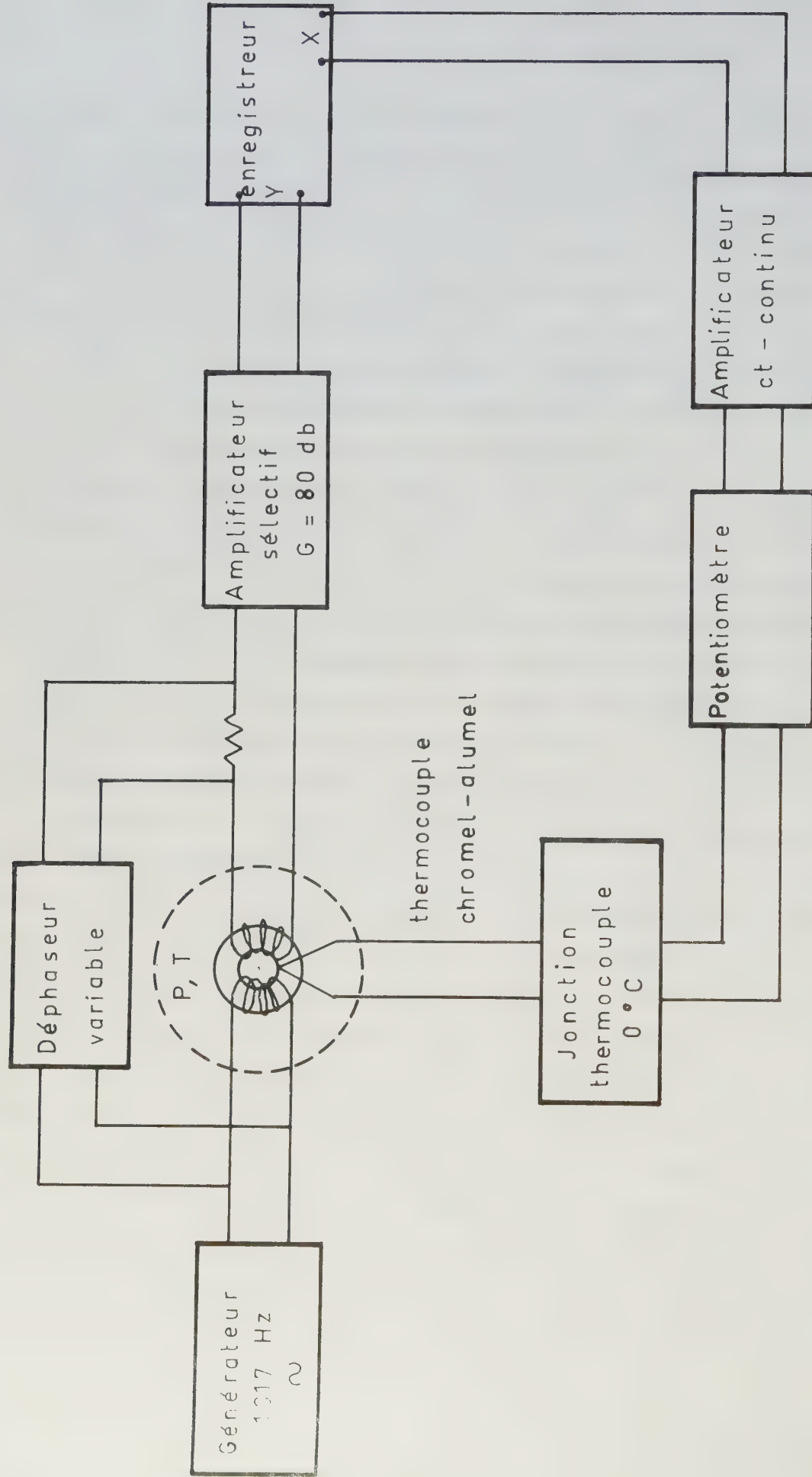


FIGURE 1

SCHEMA DE PRINCIPE

continu qui permet d'injecter sur l'axe X de l'enregistreur XY la valeur de la température. On obtient ainsi directement sur cet enregistreur les courbes $\mu = f(T)$ à pression constante. Un exemple d'enregistrement est donné dans le cas du nickel pour différentes pressions (figure 2).

L'usage est de définir la température de Curie par le point d'intersection entre les prolongements de la tangente au point d'inflexion et de la partie horizontale de la courbe ; les courbes se déformant légèrement avec la pression, on ne peut adopter cette convention ; nous définissons donc θ comme la température du point d'inflexion, ou du point se trouvant à mi-hauteur entre les ordonnées maximales et minimales ; ces deux températures sont toujours très voisines , ou même identiques quand les courbes obtenues sont bien régulières. Notre définition fournit ainsi le point de Curie ferromagnétique, tandis que la méthode conventionnelle fournit le point de Curie paramagnétique. La différence entre ces deux températures est très faible dans le cas des métaux purs (1 à 2°C) ; elle est un peu plus élevée dans le cas des alliages.

On remarque sur les courbes $\mu = f(T)$ que peu avant le point de Curie, la perméabilité augmente et passe par un maximum. C'est le maximum de Hopkinson, dont la hauteur dépend de l'anisotropie magnétique et de la magnétostriction. En général, plus le matériau est pur, plus il est aigu. La perméabilité diminue ensuite très rapidement et tend vers 1. On constate également sur ces courbes, la présence d'une petite "queue" à la fin du signal ; celle-ci est due en partie aux contraintes anisotropes (87), mais elle ne perturbe pas la détermination de la température de Curie si on utilise la définition indiquée ci-dessus (Cf. paragraphe 8). Aucune signification particulière

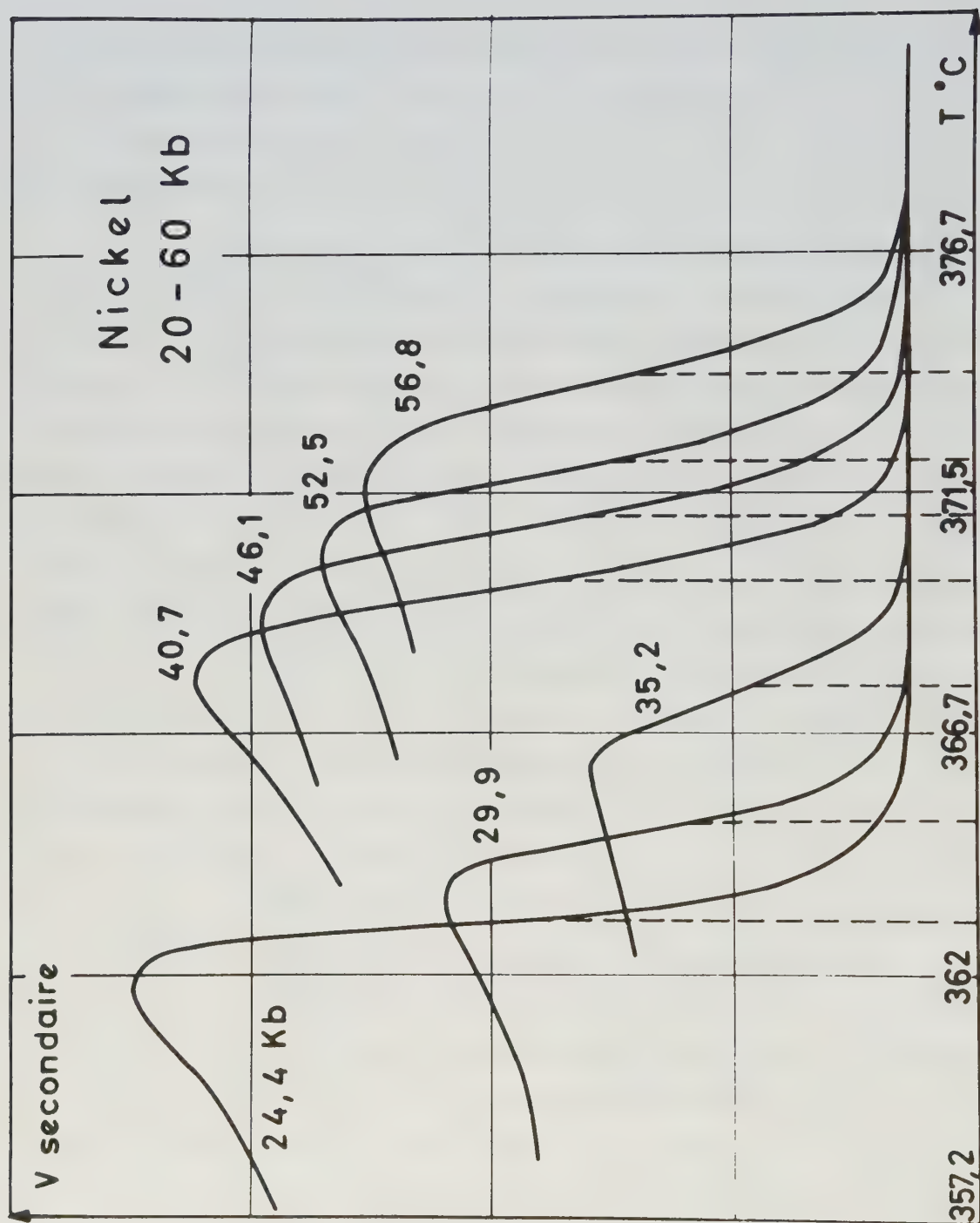


FIGURE 2

Enregistrements obtenus pour le nickel : courbes $\mu = f(T)$
 (l'échelle des tensions correspondant aux pressions 24,4. 29,9
 35,2 kbar est multipliée par 10).

n'est attachée aux valeurs absolues de la perméabilité car celle-ci dépend de beaucoup de facteurs : contraintes mécaniques, traitement thermique, etc...

2 - Dispositif de chauffage et de refroidissement.

A l'intérieur de l'enceinte sous pression se trouve un petit résistor tubulaire en graphite d'une résistance d'environ $0,02 \Omega$ constituant un four qui est alimenté en courant alternatif (Figure 3). Nous avons préféré employer le courant alternatif plutôt que le courant continu car il est ainsi très facile de se rendre compte s'il se produit des fuites dans le circuit du thermocouple. Le four est connecté à l'enroulement secondaire d'un transformateur pouvant débiter jusqu'à 1000 ampères sous une tension de 5 V. L'enroulement primaire est alimenté par une source de tension stabilisée suivie d'une self inductance saturable dont on fait varier le courant de commande à l'aide d'un potentiomètre entraîné par un moteur à travers un réducteur réversible dont on peut faire varier le rapport de réduction pendant le fonctionnement. Cette installation est particulièrement souple et permet dans toute la gamme de températures de faire varier dans un sens comme dans l'autre, la température à des vitesses comprises entre 0,05 et 10°K par seconde.

Le refroidissement en dessous de la température ambiante s'effectue grâce à une circulation d'air froid ou d'air liquide, autour de la matrice et des pistons de l'appareil à travers des chambres circulaires spécialement aménagées à cet effet, ainsi qu'entre les pistons et la matrice (Fig. 6).

CHAUFFAGE A VITESSE RÉGLABLE DE LA CELLULE SOUS PRESSION .

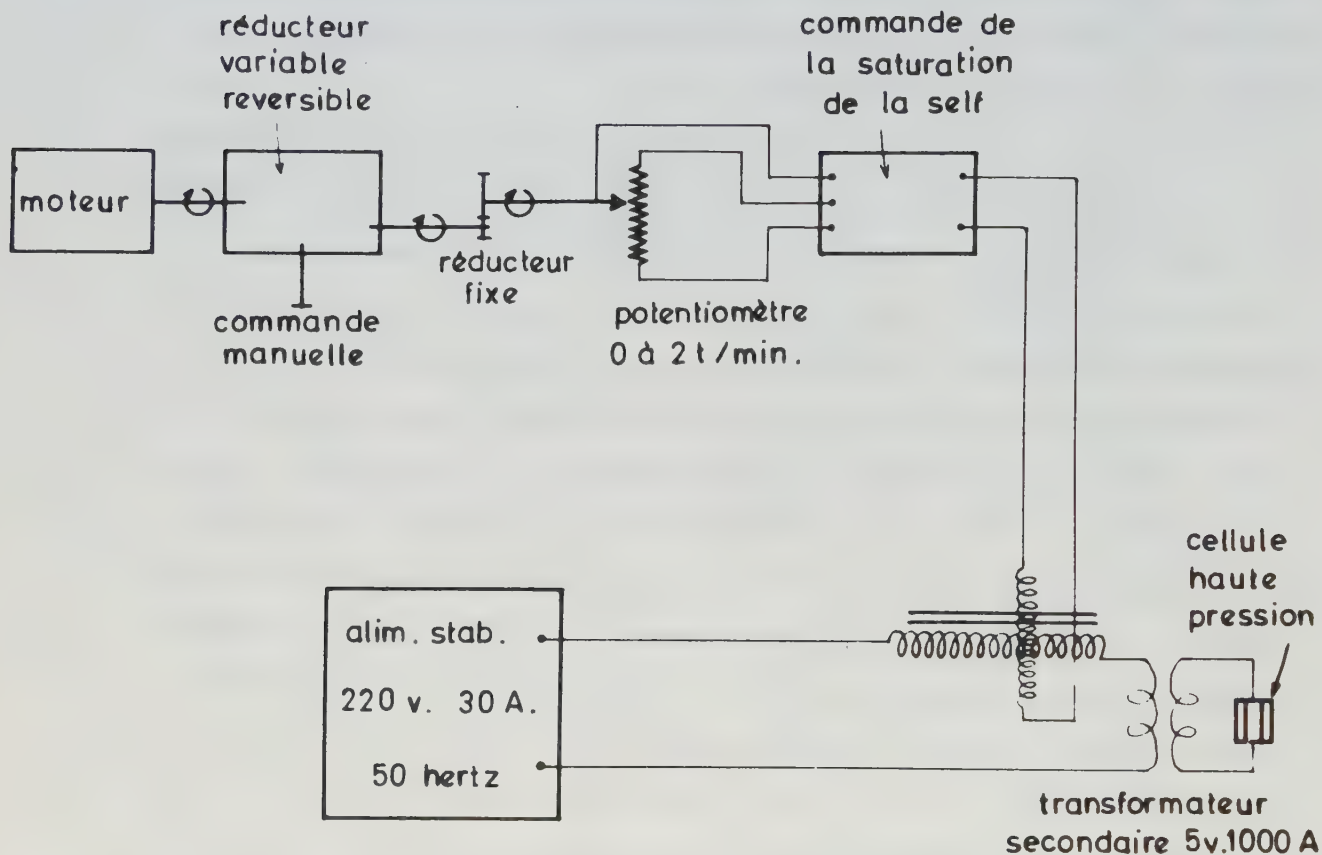


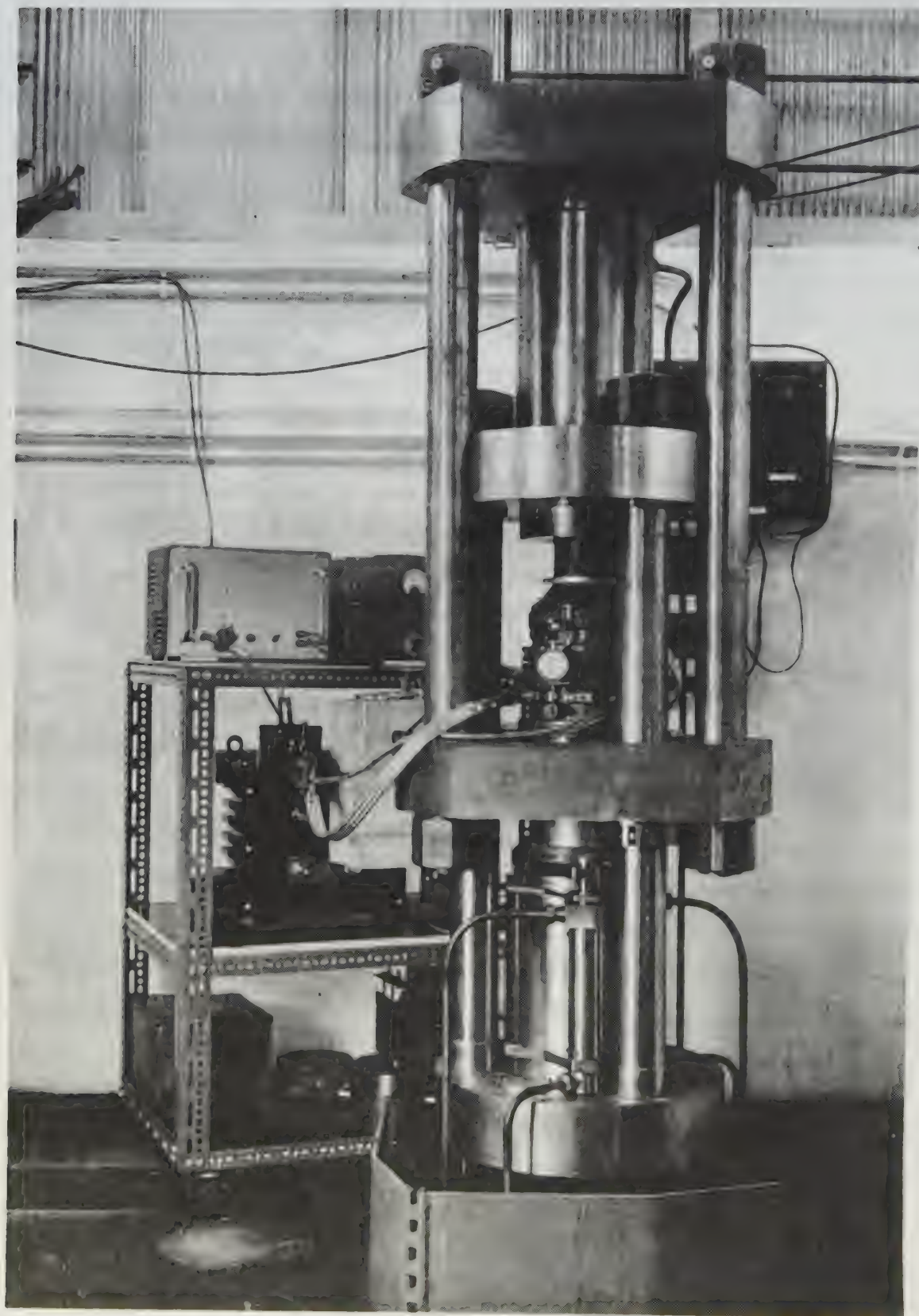
FIGURE 3

3.- La presse hydraulique :

La presse fournit une poussée maximale de 450 tonnes. Elle a été conçue par Monsieur Epain, ingénieur au Laboratoire des Hautes Pressions et réalisée sous sa direction. Elle répond aux exigences des mesures sous très hautes pressions, en particulier le frottement entre piston et cylindre est très réduit, il permet une montée du piston parfaitement régulière

à très faible vitesse. Cette condition est nécessaire de manière à ce que les jeux inévitables entre les différents constituants solides du volume utile de l'appareil haute pression puissent être comblés par fluage des divers matériaux, et ceci assez lentement pour éviter les cassures des conducteurs électriques en particulier. De plus, ainsi qu'on le verra plus loin, la pression existant dans le volume utile est déduite d'un étalonnage à partir de la poussée exercée par la presse, et tout frottement même mesurable, introduit une incertitude sur la valeur de cette poussée ; celle-ci est déterminée par la mesure de la pression de l'huile dans le pot de presse à l'aide d'un manomètre du type Bourdon dont la précision est de 1/1000°.

Une partie de l'installation est visible sur la figure 5. La presse comporte deux étages fournissant chacun une poussée de 225 tonnes environ. Cette configuration permet d'employer des appareils à piston cylindrique : un étage fournit la poussée nécessaire à l'avancement du piston haute pression, l'autre étage sert au soutien de la matrice en carbure. Nous avons utilisé cette presse en couplant les deux étages ; on obtient alors l'équivalent d'une presse unique dont la poussée maximale est de 450 tonnes.



- Figure 5 -

Vue de l'installation : la presse et le belt

4.- Appareils haute pression à pistons profilés du type Belt.

Les appareils haute pression du type "belt" sont des appareils à pistons profilés et joints compressibles solides. C'est H.T. HALL (88) qui a le premier conçu un appareil de ce type. L'étanchéité entre le volume utile soumis aux très fortes pressions et l'extérieur est obtenue à l'aide de joints solides dont la diminution d'épaisseur par les effets de la compressibilité et de l'extrusion permet aux pistons d'avancer et d'assurer ainsi la compression du volume utile ; en outre, ces joints servent à l'isolement électrique des pistons et de la matrice, cette dernière remplaçant en quelque sorte le cylindre utilisé dans les appareils à piston cylindrique. Ce principe d'appareil ne permet aux pistons qu'une course relativement faible, mais suffisante pour atteindre de très hautes pressions, car tout le volume utile est constitué de solides dont la compressibilité est faible. Le rapprochement des pistons est obtenu en appliquant sur eux la poussée axiale produite par la presse hydraulique décrite au paragraphe précédent.

Sur la figure 6, nous avons représenté en coupe un des appareils que nous avons utilisés. La matrice C et les pistons A, B qui sont soumis à des contraintes mécaniques très élevées, sont en carbure de tungstène, et pour profiter au mieux des excellentes caractéristiques en compression de ces matériaux, ceux-ci sont frettés par des anneaux en acier (d'où l'origine du nom "belt" ceinture) eux mêmes préalablement autofrettés dans le but d'augmenter leur domaine d'élasticité et de renforcer le soutien des pièces en carbure de tungstène. Les pistons ne sont pas fabriqués dans la même nuance de carbure que celle utilisée pour la matrice car ils travaillent dans des conditions

différentes. On utilise alors un carbure contenant 3 % de cobalt, qui agit comme liant, tandis que pour la matrice, on utilise une nuance à 12 % de cobalt. La forme conique permet d'obtenir une course importante donnée par la relation $e=c.\sin\phi$ entre l'épaisseur du joint e , la course c , et le demi angle au sommet du cône. Cependant, si on utilise des joints monoblocs dont l'épaisseur est donnée par cette relation, on constate que pendant la compression, ils sont violemment extrudés et explosent. La bonne tenue des joints dépendant principalement des frottements, on retarde leur extrusion en créant des frottements internes supplémentaires. Pour cela, on réalise ces joints en trois parties : un cône en acier est intercalé entre deux cônes en pyrophyllite. La forme conique offre aussi bien d'autres avantages : l'effet de "support massif" intervient par suite de la configuration du piston ; l'existence d'un gradient de pression dans le joint fait bénéficier le piston d'une contrainte latérale de soutien, décroissante depuis la région la plus sollicitée ; la matrice subit une composante axiale de poussée favorable à sa longévité. Sur la figure 6 on distingue aussi les anneaux de sécurité S et S' en cuivre ou en acier doux, dans lesquels sont pratiquées les chambres annulaires pour la circulation du fluide refroidisseur.

Nous avons utilisé deux appareils de performances différentes ; le premier (figure 6) permet d'atteindre une pression maximale de 70 kilobars, mais par souci de longévité pour l'appareil, on ne dépasse pas en général 60 kilobars. La hauteur du volume utile est de 11 mm environ, l'angle au sommet des pistons est de 60° . Le deuxième appareil permet d'atteindre des pressions plus élevées : 100 kbars, mais pour la même raison on se limite à 90 kbars ; la hauteur du volume utile n'est plus

A - B Pistons en CW
 C Matrice
 D - D' Frettes en acier
 E Cellule de Mesure
 F - G Joints solides
 S - S' Anneau de sécurité

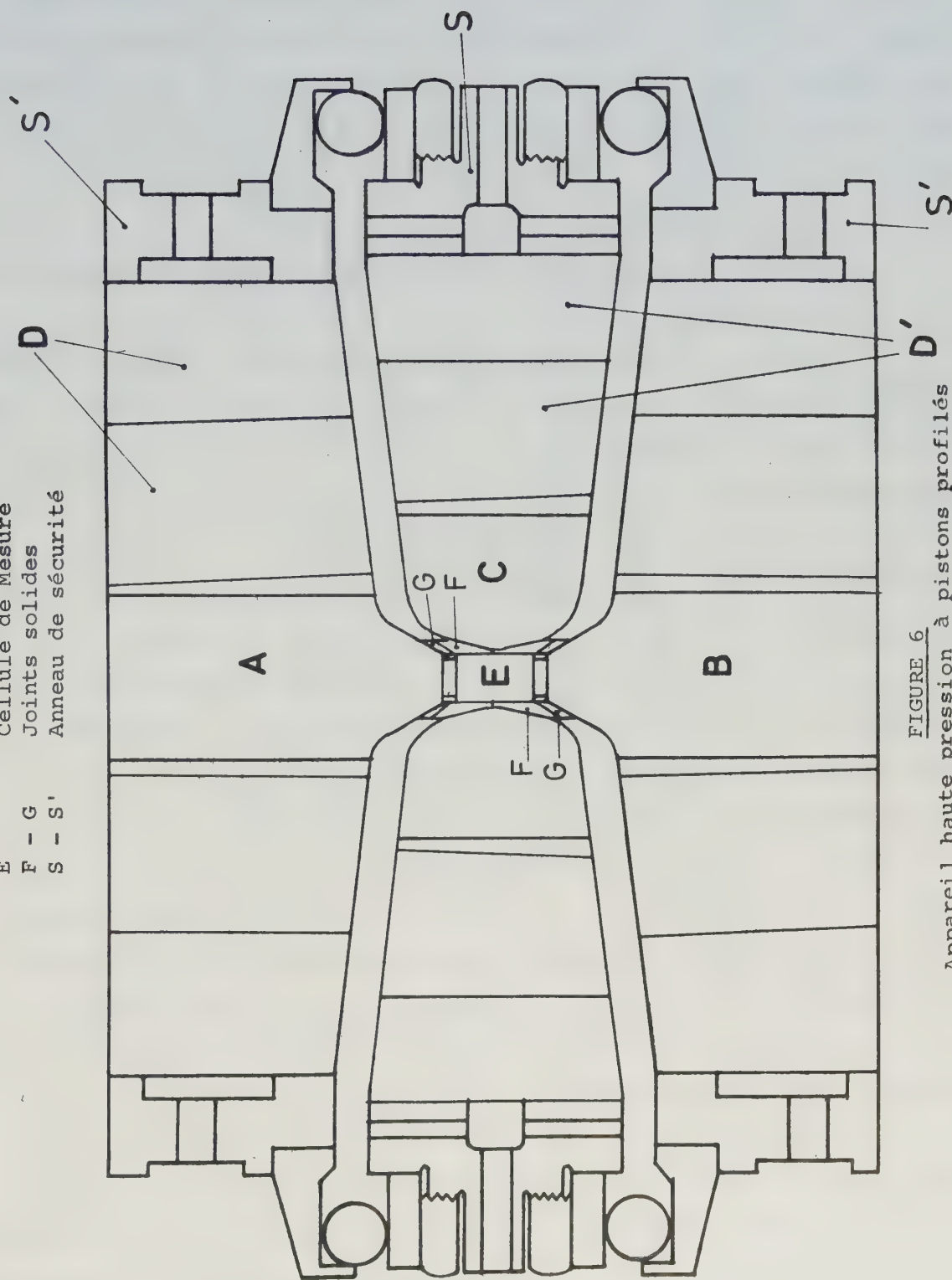


FIGURE 6
 Appareil haute pression à pistons profilés
 (échelle 1)

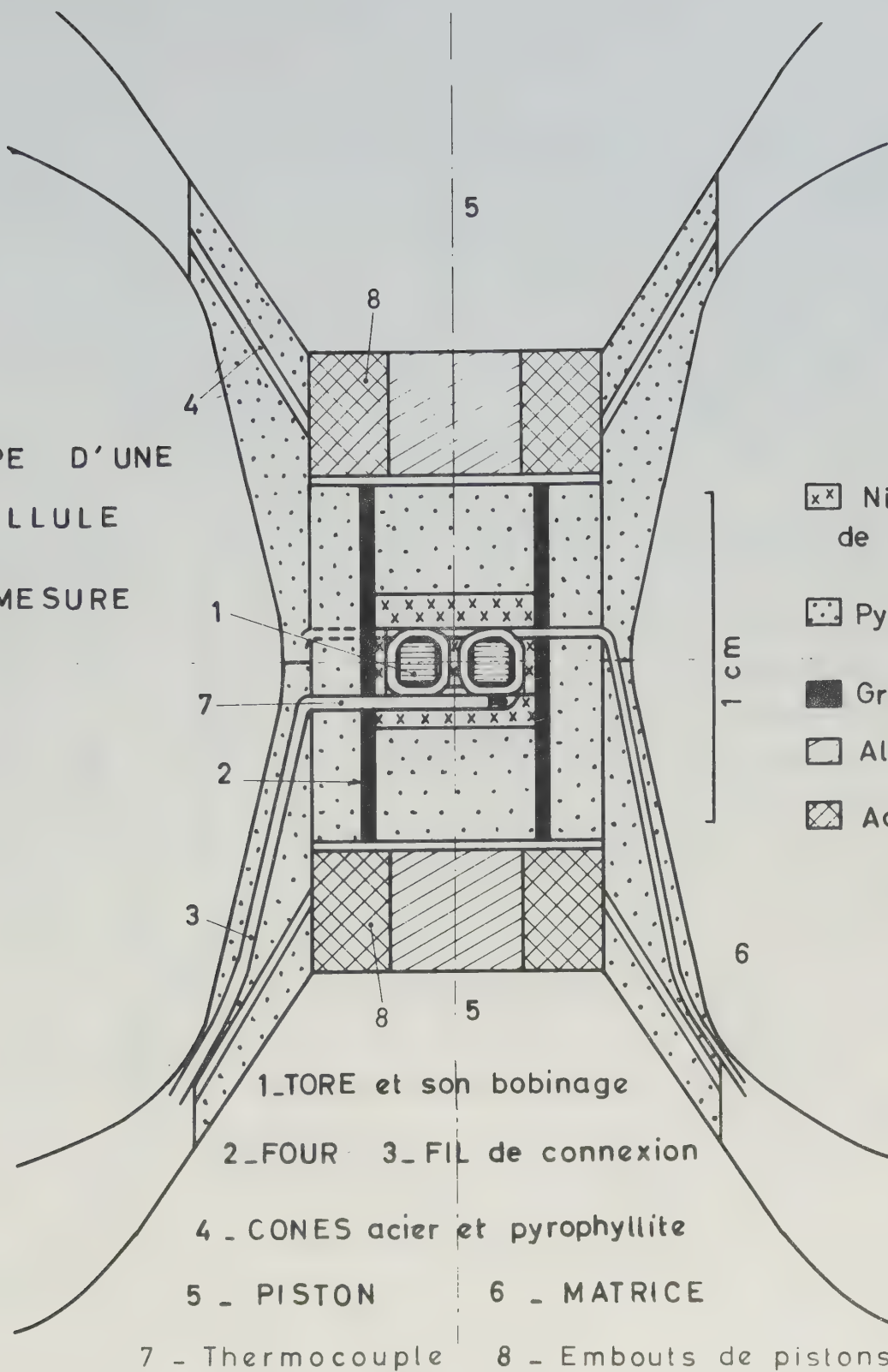
alors que de 6mm (figure 8) tandis que l'angle au sommet des pistons est de 90° ; on pourrait bien entendu atteindre 160 kbars par exemple, mais la hauteur du volume intérieur serait encore plus faible. On serait alors beaucoup plus limité en température car l'isolement thermique deviendrait plus difficile.

5.- Les cellules de mesures.

Cellules pour la mesure des variations des températures de Curie.

Selon l'usage courant, nous appelons cellule, l'ensemble des pièces qui occupent le volume utile de l'appareil. Les cellules pour la mesure des variations des températures de Curie sont représentées en coupe sur les figures 7 et 8. Toutes les parties qui les constituent sont déformées ou détruites après chaque montée en pression, il faut donc pour chaque essai réaliser un nouvel ensemble qui ne comporte pas moins, pour ces cellules, d'une vingtaine de pièces usinées chacune avec une tolérance de 1/100 mm sur chaque dimension, les empilages complets ayant eux aussi une tolérance du même ordre, ce qui est nécessaire si l'on veut obtenir une pression reproductible d'un essai à l'autre. L'usinage des matériaux employés, pyrophyllite, talc, graphite, nitrure de bore, est assez délicat en raison des dimensions réduites des différentes pièces, et ceci explique les délais généralement longs exigés pour la mise au point de ces cellules. L'échantillon (1) n'occupe que quelques centièmes du volume total pour ne pas être soumis à des gradients importants de pression et de température. Dans notre cas, il se trouve au centre de la cellule et a la forme d'un tore autour duquel se trouve le bobinage de mesure réalisé à l'aide d'un câble thermocoax de 0,34 mm de diamètre extérieur. L'emploi de ce type de câble répond parfaitement à diverses

COUPE D'UNE
CELLULE
DE MESURE



Cellule de mesure 60 kbar

FIGURE 7

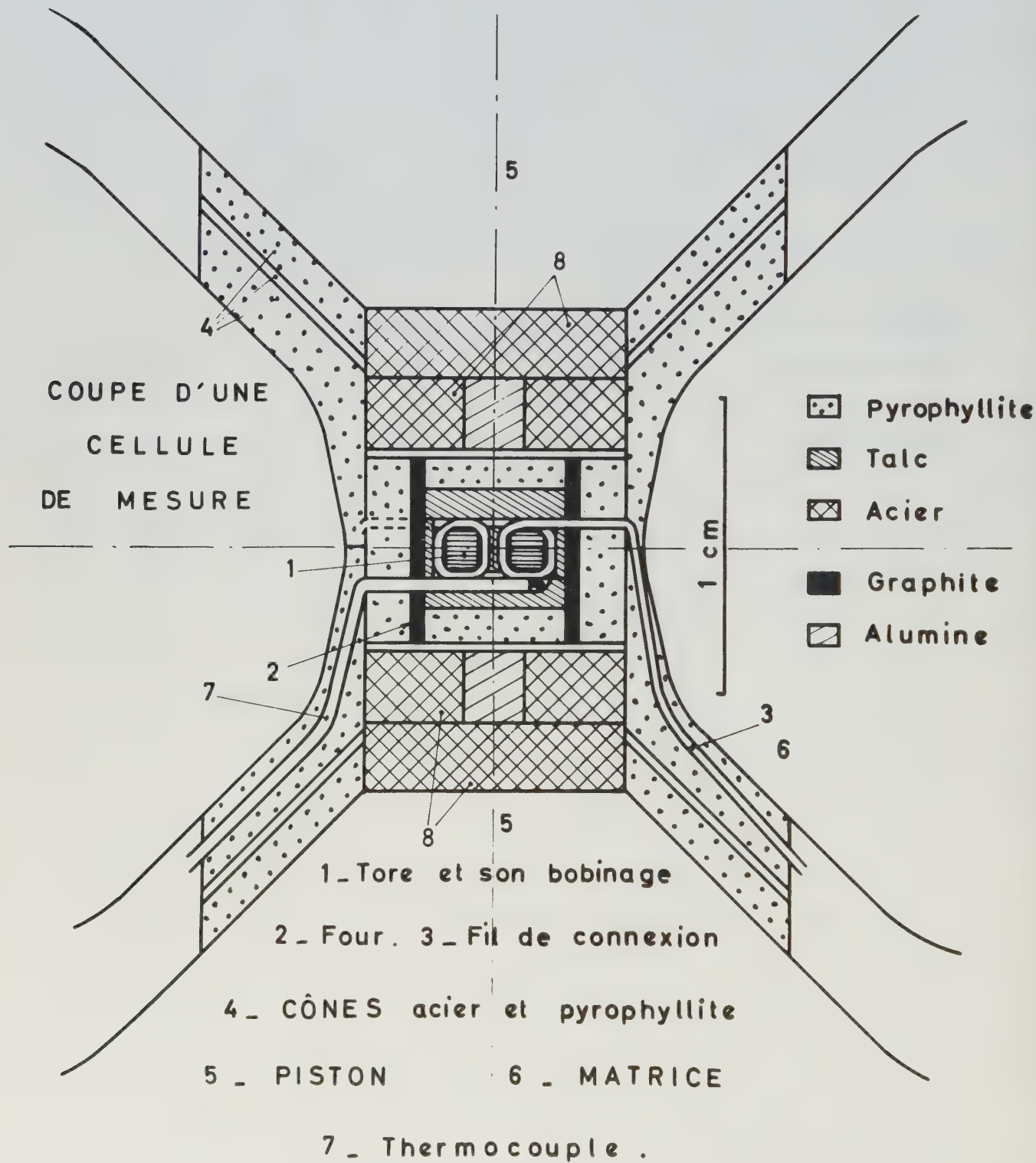


FIGURE 8

exigences que l'on trouve rarement réunies, à savoir en particulier l'isolement électrique et la solidité des connexions. L'isolement électrique est assuré parfaitement, même à 1400°K, par l'oxyde réfractaire qui entoure les deux fils. La gaine en acier protège efficacement les fils des contraintes mécaniques qui existent surtout dans les joints et permet ainsi d'éviter les ruptures sous pression. L'ensemble du tore et de son bobinage est entouré d'un matériau destiné à transmettre la pression de façon aussi hydrostatique que possible, c'est à dire possédant une résistance au cisaillement la plus faible possible. On sait qu'à part l'indium, naturellement inutilisable ici, le solide qui répond le mieux à cette exigence à température ordinaire est le chlorure d'argent. Cependant celui-ci présente l'inconvénient majeur d'attaquer chimiquement la plupart des métaux et de fondre vers 800°K. C'est pourquoi nous utilisons le talc qui est comme la pyrophyllite, un silicate hydraté, mais qui, à chaud, se comporte comme un meilleur "transmetteur de pression" que celle-ci (89). A 1000°K, le talc se déshydrate, provoquant une légère détérioration du thermocouple. Quand on doit atteindre ou dépasser cette température, au cours des essais, on utilise alors du nitrure de bore, préalablement soumis à une dessiccation pendant 24 heures, à 1000°K, et ce matériau étant assez dur, on utilise deux enroulements distincts de câble thermocoax pour le microtransformateur, pour éviter tout court circuit entre les spires.

Le four (2) est constitué par une résistance tubulaire en graphite, divisée en deux parties. La longueur totale est de 11 mm environ, l'épaisseur de 0,4 mm, la résistance est de l'ordre de 0,02 ohm et varie peu avec la température. Le courant alternatif (150 A pour 1000°K) est amené par les pistons prolongés

gés par des embouts (8) en acier traité, de dureté élevée. Ces embouts permettent l'isolement thermique des pistons en carbure de tungstène grâce à l'alumine frittée qui se trouve en leur centre. Ils peuvent être remplacés après chaque essai, avec un minimum de frais. Entre les embouts et le four en graphite se trouvent un ou plusieurs disques en platine pour éviter la formation de carbure de fer qui provoque une augmentation notable de la résistance électrique du circuit et modifie la répartition du flux de chaleur dans la cellule. Un thermocouple (7) en chromel alumel constitué par un câble thermocoax de 0,5 mm de diamètre extérieur, pénètre jusqu'au centre en passant, comme les autres connexions (3) dans une fente pratiquée dans le joint conique (4) en pyrophyllite. Pour les températures inférieures à 1000°K et lorsqu'on utilise l'appareil pouvant atteindre au maximum 70 kbars, le thermocouple suit un trajet circulaire au-dessus de l'échantillon de façon que sa longueur dans la zone chaude soit la plus grande possible, ce qui minimise l'effet de bout. Lorsqu'on est obligé d'utiliser du nitrure de bore ($T > 1000^{\circ}\text{K}$) on pratique seulement une fente radiale dans laquelle on insère le thermocouple. Cette technique est également employée pour des mesures à des pressions supérieures à 60 kbars, même si le milieu transmetteur de pression est le talc, car il faut alors veiller soigneusement à ce que toute la cellule soit parfaitement ajustée au départ pour limiter les risques d'explosion des joints, explosions qui provoquent souvent la cassure des pièces en carbure de tungstène ou la rupture des frettes.

Nous avons également mis au point une cellule pour l'étude de matériaux se présentant sous forme de poudres. Celles ci sont alors contenues dans une capsule toroidale en platine

dont les dimensions sont celles des échantillons métalliques habituels, elles sont soumises avant l'essai à une compression auxiliaire de façon à augmenter le remplissage. Cette technique nous a permis d'étudier l'oxyde de chrome CrO_2 ; elle augmente considérablement le champ d'application de notre méthode, car on peut alors examiner le cas des ferrites, des oxydes isolants ou semi conducteurs à condition de se placer dans un milieu transmetteur de pression bien hydrostatique.



FIGURE 9

Vue de dessus d'une cellule de l'appareil à pistons profilés
après un essai à 60 kbars

V - MESURE DE LA PRESSION :

Jusqu'à présent nous avons décrit la façon dont on obtient de très hautes pressions, mais nous n'avons pas indiqué comment les mesurer.

Dans les appareils à joints compressibles, il est impossible de déterminer la pression comme étant une force par unité de surface, car on ne connaît pas la surface du joint qui absorbe une partie importante de la poussée exercée par la presse hydraulique. On procède alors indirectement par étalonnage : à la température ambiante on repère en fonction de la poussée, déterminée par la mesure de la pression de l'huile dans le pot de presse certaines transformations de phases particulièrement nettes et faciles à mettre en évidence ; on utilise en général à cet effet les discontinuités de la résistance électrique de certains métaux (bismuth, thallium, baryum) qui se produisent à des pressions définies, mesurées par ailleurs dans des appareils à piston cylindrique avec la plus grande précision possible compatible avec les techniques actuelles. On peut se rendre compte à la lecture du tableau II combien les valeurs de ces pressions ont varié en quelques années avec l'évolution de la technique.

Ref.	Année	Bi I-II	Tl II-III	Ba I-II	Bi III-V
88	1959	24,8	43,5	77,4	
90	1960	25,4	36,7	60	88
91	1966	24,8	34,6	53,3	73,8
92	1967	25,4	36,9	58,5	89,3
93	1968	25,5	36,7 [±] 0,3	55 [±] 2	77 [±] 3

TABLEAU II

Pressions en kbar des points fixes utilisés en haute pression.

Nous avons conservé dans le présent travail les valeurs que nous avons adoptées pour la publication de nos résultats expérimentaux.

Bi	I - II	25,4 kbar
Ba	I - II	58,6 kbar
Bi	III - V	82 kbar

De toutes façons les résultats restent inchangés en ce qui concerne le terme linéaire en pression ; seul le terme non linéaire est modifié, l'échelle de pression n'ayant guère varié jusque vers 40 kbar. De plus, les dernières valeurs sont encore susceptibles de révision car on a montré (94) récemment que le frottement dans un appareil à piston cylindrique n'est probablement pas le même à poussée croissante et à poussée décroissante, et que par ailleurs, l'hystérésis de la transformation n'est pas symétrique (95). Lors de l'évaluation des pressions de transition il avait été supposé au contraire que le frottement et l'hystérésis étaient symétriques ce qui peut donc conduire à une modification de ces pressions.

La mesure des variations de la résistivité des métaux étalons ci-dessus sous pression s'effectue dans des cellules spéciales, dont la disposition est indiquée Fig. 10. Ces cellules ont la même compressibilité moyenne que les cellules de mesures des variations des températures de Curie, le tore étant remplacé par un disque de nickel de volume équivalent. On détermine la résistance électrique d'un fil de bismuth et d'un fil de baryum mis bout à bout en y faisant passer un courant continu constant et en observant la tension prélevée aux bornes des pistons. On se contente en général des trois points ainsi obtenus (25,4 ; 58,6 ; 82 kbar) pour

déterminer les courbes d'étalonnage car il a été constaté que celles-ci sont linéaires entre 25 et 60 kbar, à la précision près des mesures dans les appareils utilisés (86). Le milieu transmetteur de pression est constitué par du chlorure d'argent, de façon que les transitions observées soient les plus nettes possibles. Leur étalement en pression est en effet lié à la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'environnement immédiat des fils de bismuth et de baryum est capable de résorber la contraction de volume qui se produit au moment des transformations de phases. Si l'on néglige l'hystérésis propre de ces transformations c'est, d'après ce qui vient d'être dit, le début de la discontinuité de la résistance électrique qui correspond à la pression de transition. Or il a été montré (95) que dans un milieu non parfaitement hydrostatique, la transition Bi I - II débute à une pression très proche de celle de la valeur d'équilibre. Nous avons par conséquent adopté pour la définition des pressions de transition le procédé indiqué sur la figure II.

Si l'on désire par ailleurs procéder de façon plus rigoureuse, il faut effectuer une expérience différente pour étalonner l'appareil à chaque pression de transition, car la compressibilité de la cellule est modifiée en ces points par la contraction de volume du corps étalon. Ceci n'est pas possible si l'on emploie du bismuth qui présente trois transitions successives, Bi I - II ; Bi II - III ; Bi III - V. En réalité on utilise toujours une seule cellule contenant du bismuth et du baryum. On y met très peu de bismuth pour que la compressibilité de la cellule soit modifiée aussi peu que possible à la transformation Bi I - II ; par contre on n'utilise jamais la transition Bi II - III, comme point fixe, car elle est trop

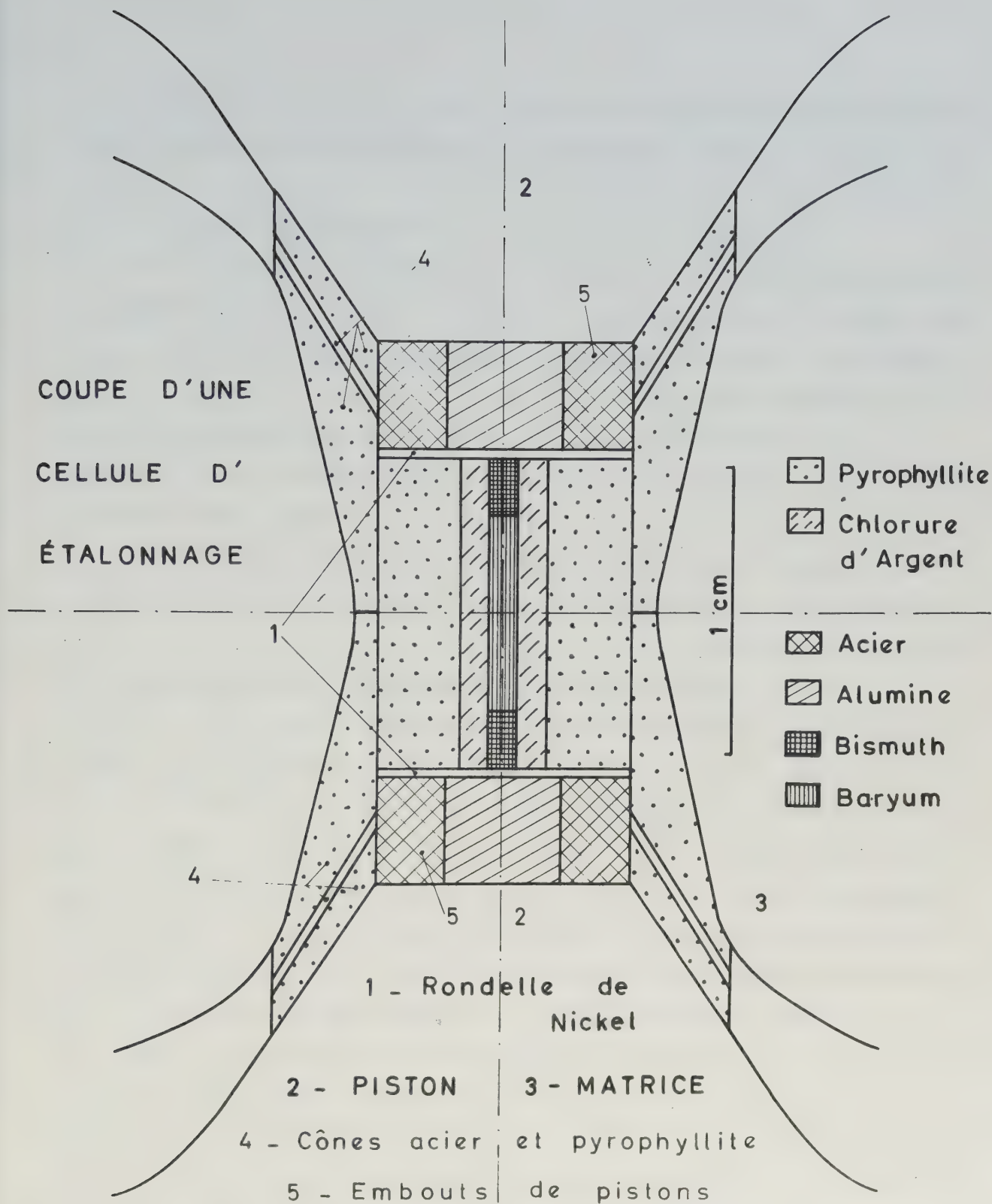


FIGURE 10

cellule d'étalonnage de la pression

proche de la précédente et risque fort d'en être perturbée. Nous avons en outre vérifié que l'emplacement du bismuth dans la cellule n'intervient pas.

Les mesures sont toujours effectuées durant la première montée en pression, car l'extrusion du joint étant irréversible et le frottement interne dans la cellule élevé, l'étalonnage serait tout à fait imprécis si on opérait à poussée décroissante.

L'erreur sur la pression se compose de deux parties :

1 - L'erreur sur la courbe d'étalonnage à 20°C d'un appareil et qui comprend l'erreur sur les points fixes adoptés pour l'échelle des pressions et celle qui peut provenir de l'interprétation qui est faite des transitions observées pour les corps étalons.

2 - L'erreur due à la différence entre les conditions réalisées lors des mesures proprement dites. En effet l'étalonnage que nous venons de décrire est toujours réalisé à la température ambiante, bien que lors des relevés des points de transitions, les conditions soient légèrement différentes : la température varie, la montée en pression comprend plusieurs paliers durant lesquels on effectue les mesures et, de plus, il faut tenir compte de l'inhomogénéité naturelle de la pyrophyllite et du talc, des différences inévitables entre les cellules. Quelle est l'influence de ces divers facteurs sur la valeur de la pression. Ceux-ci peuvent agir en sens inverse les uns des autres, mais on ne sait pas exactement de quelle manière. Cependant on peut estimer que leur effet global sur la pression est négligeable. En effet, les résultats sont parfaitement reproductibles et les mêmes mesures effectuées dans deux appareils différents où les volumes des cellules, les zones chaudes à l'inté-

rieur de ces cellules ainsi que les joints sont complètement différents, redonnent les mêmes résultats, comme on peut le constater dans le cas du nickel pour lequel nous avons utilisé successivement les deux appareils du type belt.

Il est très difficile d'estimer la part respective provenant de ces sources d'erreurs, cependant nous pensons compte tenu de la reproductibilité des mesures que la seconde partie conduit approximativement à une marge d'incertitude relative en pression de 3 % au delà de 20 kbar. En dessous de 20 kbar, on n'utilise pas en principe les appareils du type belt car d'une part on ne possède pas de corps étalon d'emploi commode présentant des transformations de phases dans cette région et d'autre part la dispersion des points expérimentaux y est plus élevée car c'est là qu'interviennent le plus les différences éventuelles qui existent entre les cellules.

Nous avons cependant effectué quelques mesures dans cette région ($p < 20$ kbar) dans les conditions suivantes :

1- Alliage 30 Ni - 70 Fe : la température de Curie diminue si rapidement qu'il est nécessaire d'effectuer toutes les mesures en dessous de 25 kbar. Nous avons alors étalonné l'appareil en repérant la solidification du mercure à la température ambiante (11 kbar). Pour les raisons évoquées ci dessus et compte tenu du fait que la compressibilité moyenne de la cellule d'étalonnage n'est alors pas tout à fait identique à celle de la cellule de mesures, nous estimons que la pression est connue approximativement à 1 kbar près entre 0 et 20 kbar.

2- Le fer : On verra au chapitre suivant que l'on ne peut déterminer la température de Curie du Fer que dans l'intervalle 0 - 18 kbar. Nous avons estimé que l'erreur sur la pression est de 1 kbar entre 0 et 7kbar, puis elle augmente

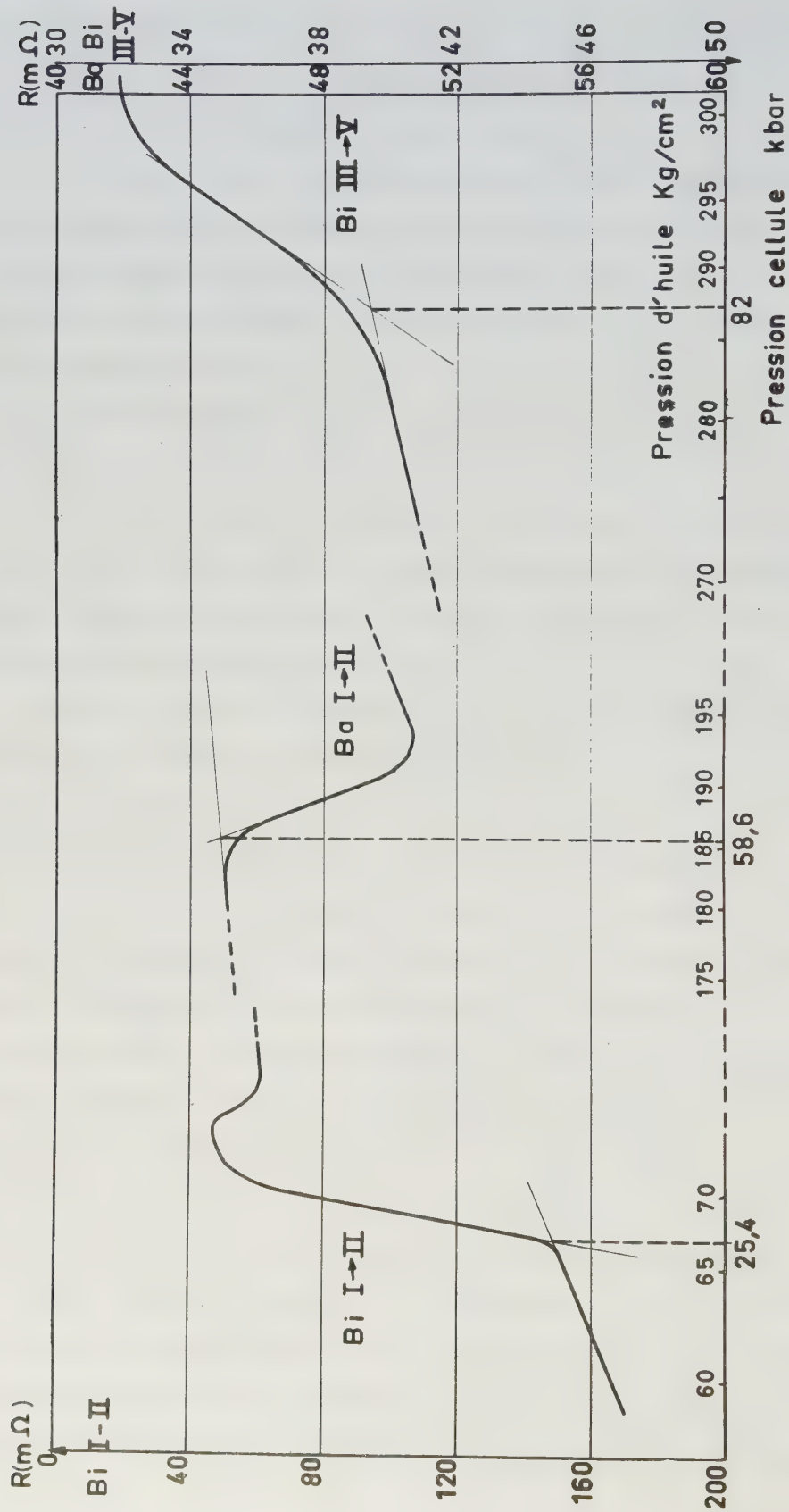


FIGURE 11

Transitions du bismuth ($Bi\ I-II$, $Bi\ III-V$) et du baryum ($Ba\ I-II$) à la température ambiante.

et devient de l'ordre de 2 kbar entre 10 et 20 kbar, car nous n'avons pas effectué d'étalonnage spécial comme dans le cas précédent, en fait, on verra que ceci n'est pas gênant, car la température de Curie ne varie pas.

3 - Pour l'étude de tous les autres corps, les mesures ont été effectuées dans la région normale d'utilisation de l'appareil c'est à dire, au delà de 20 kbar. Il est cependant souhaitable de déterminer la pente initiale des variations $\left(\frac{d\theta}{dP}\right)_{P=0}$ et donc de relever un point à faible pression. Pour des raisons indiquées au paragraphe suivant nous avons effectué une mesure à une pression de 3 ± 1 kbar ; on a pu vérifier par la suite que cette valeur était correcte (chapitre III, paragraphe VIII). Il n'est pas nécessaire d'effectuer d'autres mesures dans l'intervalle 0-20 kbar, car elles n'apporteraient pas d'amélioration sensible.

VI - DETERMINATION DE LA TEMPERATURE :

Dans nos expériences, la température est toujours repérée à l'aide d'un thermocouple en chromel alumel, constitué par un câble thermocoax. Nous l'avons choisi ainsi car on sait d'une part que la force électromotrice de tous les couples dépend de la pression, et d'autre part, que cet effet est le plus faible pour le chromel alumel. On a déterminé en fonction de la pression la différence de températures indiquée par deux thermocouples de nature différente, mais aucun résultat correspondant à des mesures directes de l'effet de très hautes pressions n'a jamais été fourni pour des températures supérieures à 100°C, cependant Hanneman et Strong (96) (97) (98) ont évalué les corrections à apporter à plus haute température (fig. 14). Pour le couple chromel-alumel, la correction est 8 fois plus

faible que pour le couple platine-platine rhodié à 10 % à 600°C.

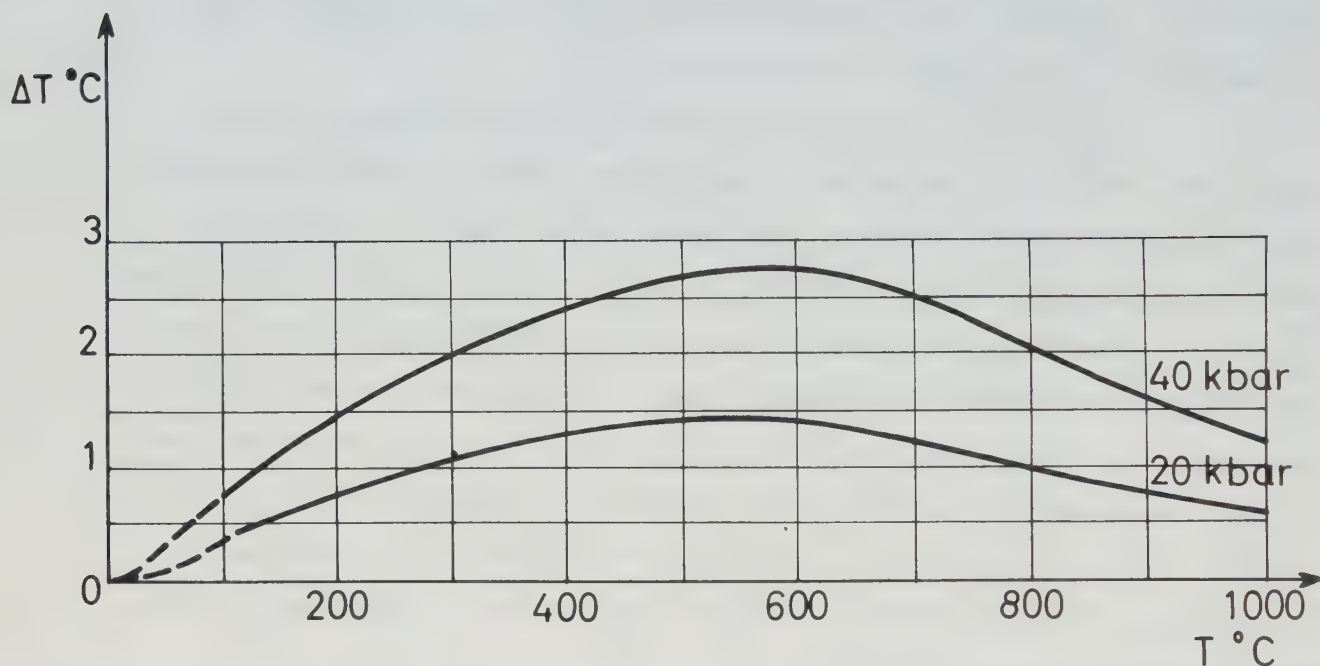


FIGURE 12

Correction à apporter à la température déterminée sous pression à l'aide d'un thermocouple en chromel alumel.

Il est possible que les valeurs obtenues soient encore trop élevées (90) ; la correction serait alors pratiquement négligeable. Il faut remarquer que celle-ci a été établie dans le cas d'un certain profil des gradients associés de pression et de température. Nous nous sommes assurés que dans notre cas une différence éventuelle entre ces profils n'apportait qu'une modification bien inférieure à l'incertitude sur la correction totale, aussi n'en n'avons nous pas tenu compte.

La force électromotrice des thermocouples dépend aussi des contraintes mécaniques exercées sur les fils. Mais cet effet est faible et ne semble pas devoir dépasser $10\mu\text{V}$ pour des fils dont la section a été réduite de 20 % par laminage à froid.

Dans notre cas, les fils du thermocouple sont efficacement protégés par la gaine d'acier et l'effet est certainement encore plus réduit, nous l'avons donc négligé.

La correction due à l'effet de pression sur la f.e.m. du thermocouple est donc uniquement celle donnée Figure 14. Celle-ci étant faible et n'étant pas déterminée avec certitude, les résultats expérimentaux ont été exprimés sans en tenir compte, à moins d'une mention explicite. Il sera ainsi possible d'améliorer les résultats bruts lorsque la correction sera mieux connue.

L'effet de la pression sur la f.e.m. des thermocouples n'est pas la seule cause d'erreur dans la détermination de la température de l'échantillon. On constate que la valeur de la température de Curie extrapolée de 20 kbar à la pression ordinaire est toujours différente de celle que l'on peut mesurer à cette dernière pression en utilisant un four annexe. Cette différence provient essentiellement de l'effet de bout. En effet, le volume de la cellule est extrêmement réduit, et la température relevée dépend beaucoup de la longueur de câble qui se trouve dans la région chaude, mais très peu de la place exacte de la soudure, lorsque celle-ci est en contact avec l'échantillon. C'est pour minimiser cet effet de bout que le thermocouple est enroulé au-dessus du tore, lorsque celà est possible. Dans ces conditions, nous avons constaté que l'erreur commise sur la température est d'environ $\pm 5^{\circ}\text{C}$, tandis que lorsque le couple pénètre radialement, nous obtenons une température trop faible de plus d'une dizaine de degrés. Les points expérimentaux obtenus au cours de chaque essai se placent en effet sur des courbes parallèles placées à des intervalles correspondant aux marges indiquées

ci-dessus. Nous avons alors, pour tenir compte de ces différences, corrigé les résultats expérimentaux en faisant coïncider les températures déterminées à 25 kbar. Les variations des températures de points de transition sont par contre beaucoup mieux définies. Quand la pression est supérieure à 10 kbar nous estimons, compte tenu de la dispersion des résultats expérimentaux, que ces variations sont déterminées à mieux que $0,5^{\circ}\text{K}$ à 600°K , et à 1°K à 1400°K . Dans la région de pression inférieure à 10 kbar, la précision est plus faible. En effet, lors des mesures en dessous de 10 kbar, nous avons constaté que la température varie souvent d'une façon différente de celle que l'on peut prévoir par une extrapolation des résultats, soit à partir de ceux déterminés à basse pression dans d'autres expériences, soit à partir de ceux déterminés à plus haute pression. Cela est dû à ce que le thermocouple se déplace légèrement durant la première partie de la compression. Pour obtenir une indication valable sur la pente des variations des points de transition entre 0 et 20 kbar, nous avons choisi d'effectuer une mesure à 3 ± 1 kbar où l'on estime que l'erreur sur la variation de la température est de $\pm 3^{\circ}\text{K}$. La façon idéale d'opérer, serait de déterminer un point expérimental à très faible pression lors de la descente en pression, le thermocouple étant alors bien placé. Malheureusement on ne peut relever ces points que très rarement, les connexions électriques se rompant fréquemment à la descente en pression. La façon précédente d'opérer permet ainsi de déterminer les variations des températures de Curie sous l'effet de la pression sans faire intervenir une mesure à la pression ordinaire. C'est dans le domaine 0 - 20 kbar que les variations des températures de transition

sont le plus mal déterminées, ce dont il faut se souvenir quand on compare nos résultats avec ceux obtenus sous pression hydrostatique, néanmoins l'accord est en général très satisfaisant.

VII - GRADIENTS DE PRESSION ET DE TEMPERATURE DANS L'ECHANTILLON.

Le point de Curie du nickel est étalé sur $1,5^{\circ}\text{K}$ à la pression ordinaire, à 25 kbar sur environ 3°K (Fig. 2). Cette différence est-elle due à un gradient de température dans notre échantillon lors des mesures sous pression ? Si on refait la même expérience avec du cobalt, dont le point de Curie est situé vers 1400°K tandis que celui du nickel est situé vers 630°K , on retrouve à peu près le même résultat. Il serait surprenant que sur un tel intervalle de températures, le gradient restât constant. On peut donc en conclure que, dans nos mesures, le gradient de température dans l'échantillon est négligeable.

Par ailleurs, celui-ci est entouré d'un milieu solide et n'est donc pas soumis à des contraintes parfaitement isotropes. Une preuve en est que lorsqu'on le récupère après l'expérience, il est très légèrement aplati. Dans ces conditions, on considère en général que la tension de cisaillement exercée est faible devant les contraintes isotropes et l'on n'en tient pas compte, on dit alors que la pression est quasi-hydrostatique. Mais examinons plus en détail l'effet de ces contraintes anisotropes sur la température de Curie. BELOV (87) a montré qu'une contrainte uniaxiale provoque le même effet qu'une contrainte isotrope d'intensité trois fois

plus petite ; la contrainte uniaxiale exercée ici est égale à la tension de cisaillement ζ du matériau transmetteur qui est considérée comme variant peu avec la pression. Si on prend ζ de l'ordre de 7 Kg/mm^2 , ceci correspond à une pression isotrope de $\zeta/3 = 0,23 \text{ kbar}$. Si le déplacement du point de Curie ainsi provoqué est négligeable, on peut quand même constater l'effet de cette contrainte uniaxiale, surtout vers 25 kbar ; en effet elle produit aussi une "queue" de magnétisation et c'est ce qui étale légèrement les transitions observées (Fig. 2), mais cela ne gêne pas la détermination précise de la température de Curie.

VIII - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Au cours de l'étude d'un alliage fer-rhodium, nous avons été amenés à utiliser une autre méthode de mesures ; il s'agissait de mettre en évidence une transformation de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique, transformation qui était probablement du premier ordre ; la technique précédente ne pouvait pas être employée car la perméabilité magnétique varie très peu à la transition. C'est pourquoi nous avons utilisé une méthode basée sur le principe de l'analyse thermique différentielle.

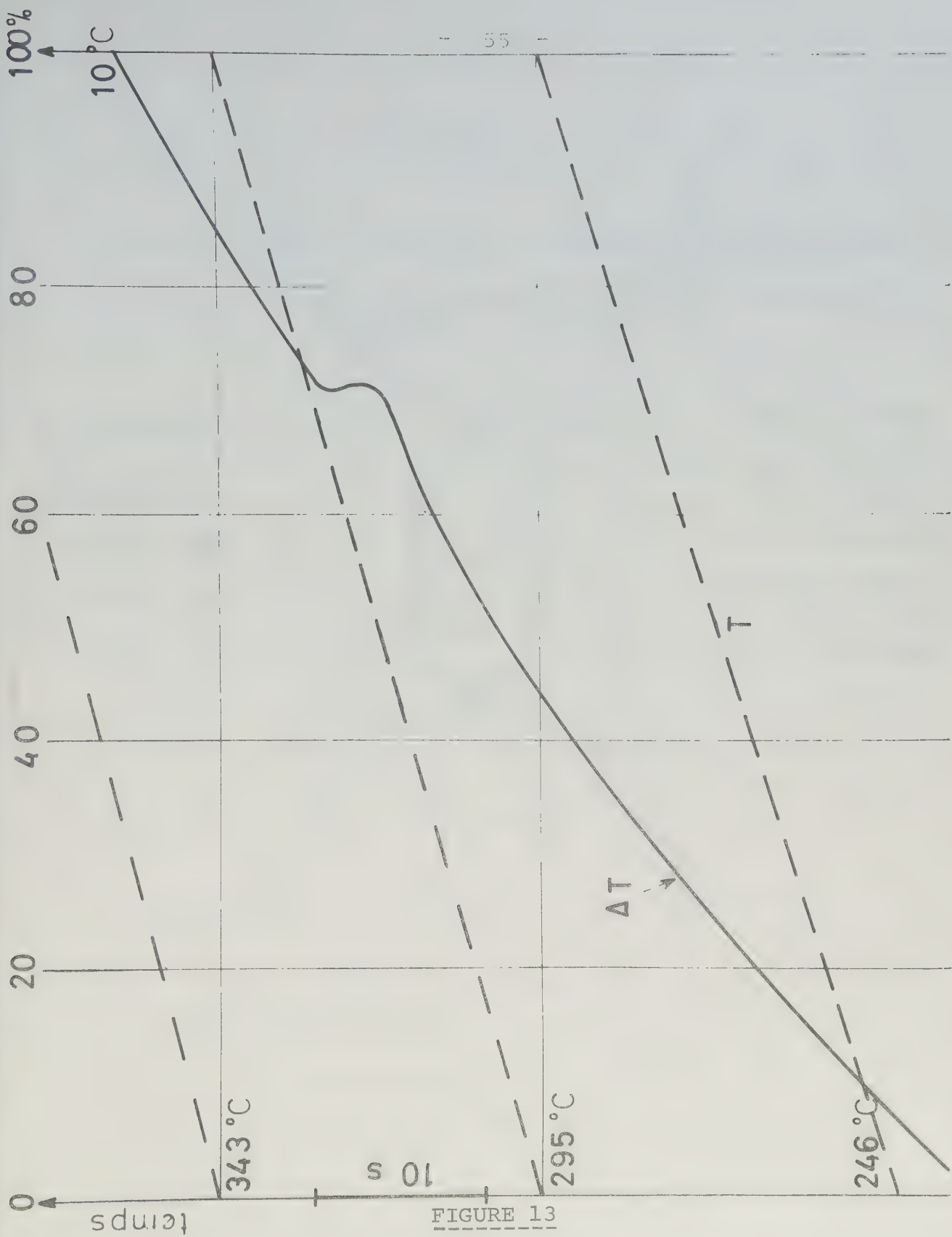
L'échantillon est chauffé à vitesse constante et l'on relève simultanément d'une part sa température, et d'autre part la différence des températures (Fig. 13) provenant de l'absorption ou du dégagement de chaleur de l'échantillon.

La cellule utilisée est représentée (Fig. 14). Au centre se trouve l'échantillon coupé en deux parties entre lesquelles est inséré un thermocouple logé dans une rainure

ménagée dans la partie inférieure et une feuille d'or destinée à assurer un bon contact thermique. L'alliage étudié est entouré de nitrure de bore dans lequel est pratiqué un trou permettant d'y enfiler un autre thermocouple. Le four d'une conception différente de ceux habituellement utilisés dans les appareils du type "belt" est réalisé selon un schéma précédemment mis au point par Mademoiselle SUSSE (84) pour l'étude des courbes de fusion. Outre la partie centrale, tubulaire, il comprend à chaque extrémité une pastille de graphite qui constitue chacune un four secondaire permettant de réaliser un flux thermique vers l'échantillon dans une direction perpendiculaire au trajet suivi par les thermocouples ce qui est une condition nécessaire pour obtenir des signaux convenables. Un exemple est donné Fig. 13. Cette méthode de mesures permet de déterminer certaines transitions du premier ordre, invisibles par la méthode que nous employons habituellement, mais elle présente par contre quelques désavantages inhérents à toute mesure d'analyse thermique. La vitesse de chauffe doit être assez rapide, de l'ordre de 3°K/s , pour obtenir un signal visible et net ; il en résulte que les mesures ne sont pas réalisées à l'équilibre thermique. Nous avons constaté que, lorsqu'il est possible d'employer successivement cette méthode et celle du microtransformateur, il y a 12°K de différence environ pour la température de cette transition ; dans les résultats expérimentaux présentés au chapitre suivant, nous avons ramené les températures à celles déterminées par la méthode du transformateur en tenant compte de cette différence.

Dans ce chapitre nous avons décrit l'appareillage

nécessaire à la réalisation des expériences pour déterminer les variations des points de transition magnétique sous l'effet de la pression. Le type de l'appareil produisant les très hautes pressions et la méthode de mesures ont été surtout déterminés par la définition du domaine de températures à explorer et par la nécessité d'atteindre des pressions aussi élevées que possible tout en étant certain que les mesures effectuées seraient significatives. Rappelons qu'à l'heure actuelle, il n'existe pas de mesures correspondantes effectuées dans un si large domaine de températures et de pression : 200-1400°K et 0-90 kbar.



Relevé de la température de l'échantillon (T) et du gradient thermique entre l'échantillon et un point voisin du four (ΔT)

COUPE D'UNE
CELLULE DE
MESURE PAR
ANALYSE THERMIQUE
DIFFÉRENTIELLE

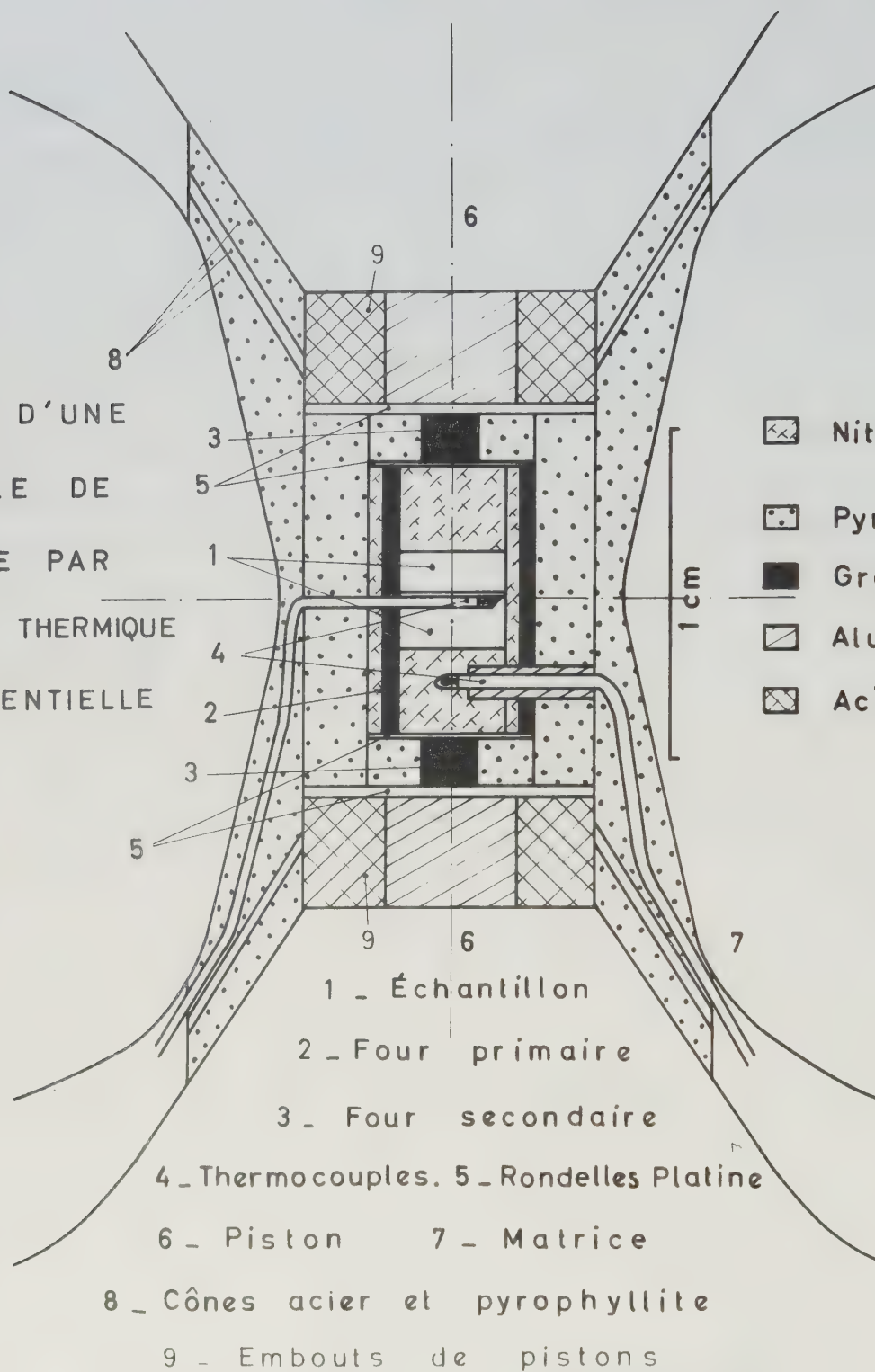


FIGURE 14

Cellule pour analyse thermique différentielle

CHAPITRE II

VARIATIONS DES TEMPERATURES DE TRANSITION MAGNETIQUE SOUS L'EFFET DES TRES HAUTES PRESSIONS - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous nous bornons à donner dans ce deuxième chapitre les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. La comparaison avec les différentes théories est reportée au chapitre suivant, nous indiquons simplement ici les avantages généraux de la méthode de mesure, la façon dont ont été préparés les alliages et enfin nous décrivons en détails les résultats trouvés pour tous les corps que nous avons étudiés. Rappelons que nos mesures portent sur les éléments ferromagnétiques de la première série de transition (fer, nickel, cobalt), leurs alliages (six alliages de fer nickel, cinq alliages de cobalt nickel) et enfin deux alliages de fer rhodium et un oxyde, le dioxyde de chrome.

I - PRINCIPAUX AVANTAGES DE LA METHODE EXPERIMENTALE UTILISEE.

La méthode expérimentale que nous avons employée, associée aux techniques décrites précédemment, nous a permis d'étudier tous les corps cités - dont certains présentent une température de Curie très élevée - grâce au large domaine de température et de pression que l'on est à même d'explorer. Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport à celle où l'on mesure la résistance électrique de l'échantillon ce qui est d'ailleurs assez difficile à réaliser à haute température, par rapport aux méthodes thermiques quand elles sont

utilisables (analyse thermique différentielle) et enfin par rapport aux méthodes faisant intervenir les propriétés magnétiques microscopiques (diffraction des neutrons, effet MOSSHAEUER). En effet :

- Il est possible d'étudier les corps dont les températures de Curie se trouvent entre 77 et 1400°K.

- La détermination des températures s'effectue dans des conditions optimales : la géométrie de l'échantillon est telle que le gradient de température est négligeable, nous n'avons pu mettre en évidence sa présence à 1400°K ; le thermocouple pénètre dans la cellule de façon à ce que, dans la plupart des cas, l'effet de bout soit minimal ; les mesures s'effectuent en faisant varier très lentement la température on est ainsi certain de se trouver à l'équilibre thermique ;

- tous les solides ferromagnétiques peuvent être étudiés, qu'ils soient métalliques semiconducteurs ou isolants.

- les matériaux fragiles ou se présentant sous forme de poudre sont aisément étudiés ; il suffit de les placer dans une petite capsule très mince de platine par exemple ;

- les discontinuités observées sont très accentuées ce qui permet une bien meilleure localisation des transitions tout en explorant un intervalle de température très restreint.

Toutes ces conditions, réunies simultanément, nous ont permis d'obtenir des résultats parfaitement reproductibles et donc la précision est très satisfaisante ainsi que nous l'avons indiqué précédemment (la précision sur la pression est estimée à 3 % et les variations de température sont déterminées à mieux que 0,5°K).

II - ORIGINE DES ECHANTILLONS.

Nous n'avons pas utilisé d'échantillon monocristallin au cours de nos expériences, car ce serait d'une utilité incertaine lorsque la pression est produite au sein d'un milieu compresseur solide. De plus tous les corps étudiés sont de structure cubique, à l'exception de l'oxyde de chrome CrO_2 ; aussi on peut s'attendre à ce que la variation de la température de Curie sous l'effet de la pression soit la même pour un corps monocristallin ou un corps polycristallin.

Les métaux purs sont de qualité spectroscopique ; ils proviennent des Etablissements Johnson Matthey, qui indiquent pour les impuretés les teneurs relatives suivantes (en p.p.m.) :

	Si	Fe	Ni	Mg	Ca	Cu	Ag	Mn	Al
nickel	3	4	-	1	1	1	1	-	-
fer	3	-	2	2	-	1	1	2	2
cobalt	3	2	-	2	1	1	1	-	1

Les alliages fer nickel (à l'exception des alliages 30 % Ni - 70 % Fe et 36 % Ni - 64 % Fe qui sont de provenance commerciale et de pureté 99 %) et les alliages cobalt nickel ont été préparés à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie par fusion sous vide dans un four à induction suivie d'une trempe à l'eau ; seule la partie centrale des lingots ainsi obtenus a été utilisée. Leur titre a été vérifié par analyse chimique. Le tableau 1 donne la teneur relative en poids de ces alliages.

(	:				)
(	Alliages fer-nickel		:	Alliages cobalt-nickel	
(	:				)
(	fer %	nickel %	:	cobalt %	nickel %
(	:				)
(	69,2	30	:	80	19,7
(	63,3	36	:	69,3	30,4
(	46,6	53,2	:	54,3	45,4
(	35,5	64,2	:	40,2	59,6
(	24,3	75,4	:	24,8	75,1
(	6,8	92,9	:		
(	:				)

TABLEAU 1

Teneur relative en poids des alliages fer-nickel et cobalt nickel.

Ces analyses montrent que la pureté des alliages non commerciaux est supérieure à 99,7 % ; par ailleurs, les impuretés ont été dosées sur un alliage de chaque groupe ; une analyse type donne (en %) :

Si 0,02 Al 0,05 Mn 0,01 Mg 0,03 C = 0,015

dans le cas de l'invar on a obtenu :

Mn = 0,36 Si 0,09 Co, Cu, Mo $\simeq$ 0,05

Les alliages fer-rhodium ont été préparés à la Société International Nickel ; ils ont respectivement pour composition atomique :

Fe 0,47 Rh 0,53 et Fe 0,50 Rh 0,46 Ir 0,04 ; nous n'avons pas vérifié leur titre par analyse chimique mais leurs caractéristiques magnétiques correspondaient exactement à celles prévues ; ces deux alliages ont été trempés à l'air.

Pour étudier les variations des températures de Curie sous l'effet des très hautes pressions, le traitement thermique auquel on peut soumettre les alliages durant la fabrication importe assez peu. En effet, la température de

Curie ne dépend pas en général de ce traitement, et les expériences étant effectuées en milieu compresseur solide ou existent nécessairement des contraintes anisotropes, l'effet d'un recuit prolongé serait rapidement détruit ; signalons cependant qu'une influence de ce temps de recuit a été constaté sur le comportement de la température de la transition antiferro- ferromagnétique des alliages fer-rhodium soumis à des pressions hydrostatiques (1).

La température de Curie des métaux purs a été déterminée à pression ordinaire en utilisant un petit four annexe ; c'est ainsi que nous avons obtenu les valeurs figurant dans le tableau II. Cette façon d'opérer n'améliore pas la précision des mesures des variations des températures de transition sous l'effet de la pression. L'écart entre la valeur donnée par extrapolation des résultats obtenus sous haute pression et celle ainsi déterminée est de l'ordre de 5°K, comme nous l'avons déjà indiqué ; aussi nous n'avons pas relevé la valeur de la température de Curie des alliages à la pression ordinaire. Il est suffisant d'extrapoler les résultats obtenus sous pression (chapitre II, paragraphe VI).

Fe	1044	1040 ⁽²⁾	30Ni-70Fe	334	340	30Ni-70 Co	1219	1250	CrO ₂	390
		1044 ⁽³⁾	36Ni-64Fe	486	505	45Ni-55Co	1132	1150	Fe _{0,47} Rh _{0,53}	340
			53Ni-47Fe	788	805	60Ni-40Co	1022	1040		670
Ni	627	626 ⁽³⁾	64Ni-36Fe	870	890	75Ni-25Co	900	910	Fe _{0,50} Rh _{0,46} Ir _{0,04}	570
		636 ⁽⁵⁾	75Ni-25Fe	852	870	93Ni- 7Co	726	730		609
			93Ni- 7Fe	708	712					
Co	1388	1395 ⁽⁴⁾								
	*			*	(5)		*	(6)		*

TABLEAU II

Température de C rie (°K) des métaux et alliages étudiés (*) présent travail.

Les températures de Curie que nous avons déterminées sont légèrement inférieures à celles données généralement. Ceci est dû à l'absence de champ magnétique extérieur dans nos expériences, et à la définition de la température de Curie elle-même (point de Curie ferromagnétique). Les résultats cités aux références 2,3,4, sont obtenus sous champ magnétique élevé.

III - VARIATION DE LA TEMPERATURE DE CURIE DES METAUX DE TRANSI- TION 3d SOUS L'EFFET DES TRES HAUTES PRESSIONS.

1-. Le nickel :

Parmi les éléments ferromagnétiques 3d, le nickel est le métal qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études aussi bien théoriques qu'expérimentales. C'est une des raisons pour lesquelles nous avons effectué les expériences sur cet élément jusqu'à 90 kbar, en utilisant successivement les deux appareils du type belt décrits précédemment.

Les variations de la température de Curie sont déduites des courbes représentant les variations de la perméabilité magnétique en fonction de la température relevée à différentes pressions maintenues constantes ; ces courbes (Fig. 1) qui ont été obtenues à température croissante et décroissante montrent en particulier l'absence complète de phénomènes d'hystérésis, ce qui est tout à fait normal pour des transformations de phases du second ordre. La hauteur du maximum de Hopkinson diminue quand la pression augmente ; ceci est certainement dû aux contraintes mécaniques provoquées par la légère anisotropie de la pression qui est aussi responsable de la "queue" des signaux. Au cours de nos expériences nous avons souvent constaté qu'une

montée rapide de la température, jusqu'à 1000°K environ, suivie d'un palier de durée limitée, une minute environ, puis d'une descente plus lente pouvait augmenter parfois considérablement, la valeur du maximum. Cet effet est dû à un relâchement des contraintes, et a été observé dans la plupart des alliages étudiés. Dans un de nos essais sur le nickel, au cours du relevé d'un point à 90 kbar, alors que la pression avait semble-t-il légèrement diminuée, la valeur du maximum a été multipliée par un facteur de 10 environ.

Les résultats concernant quatre essais indépendants sont groupés sur la figure 2, les points expérimentaux s'écartent peu d'une droite jusqu'à 50 kbar comme nous l'avons indiqué lors de nos premières expériences limitées au domaine 20-60 kbar (7), mais en devient franchement au-delà et ceci quelque soit l'échelle de pression adoptée. C'est le seul exemple connu d'un tel comportement pour un métal pur.

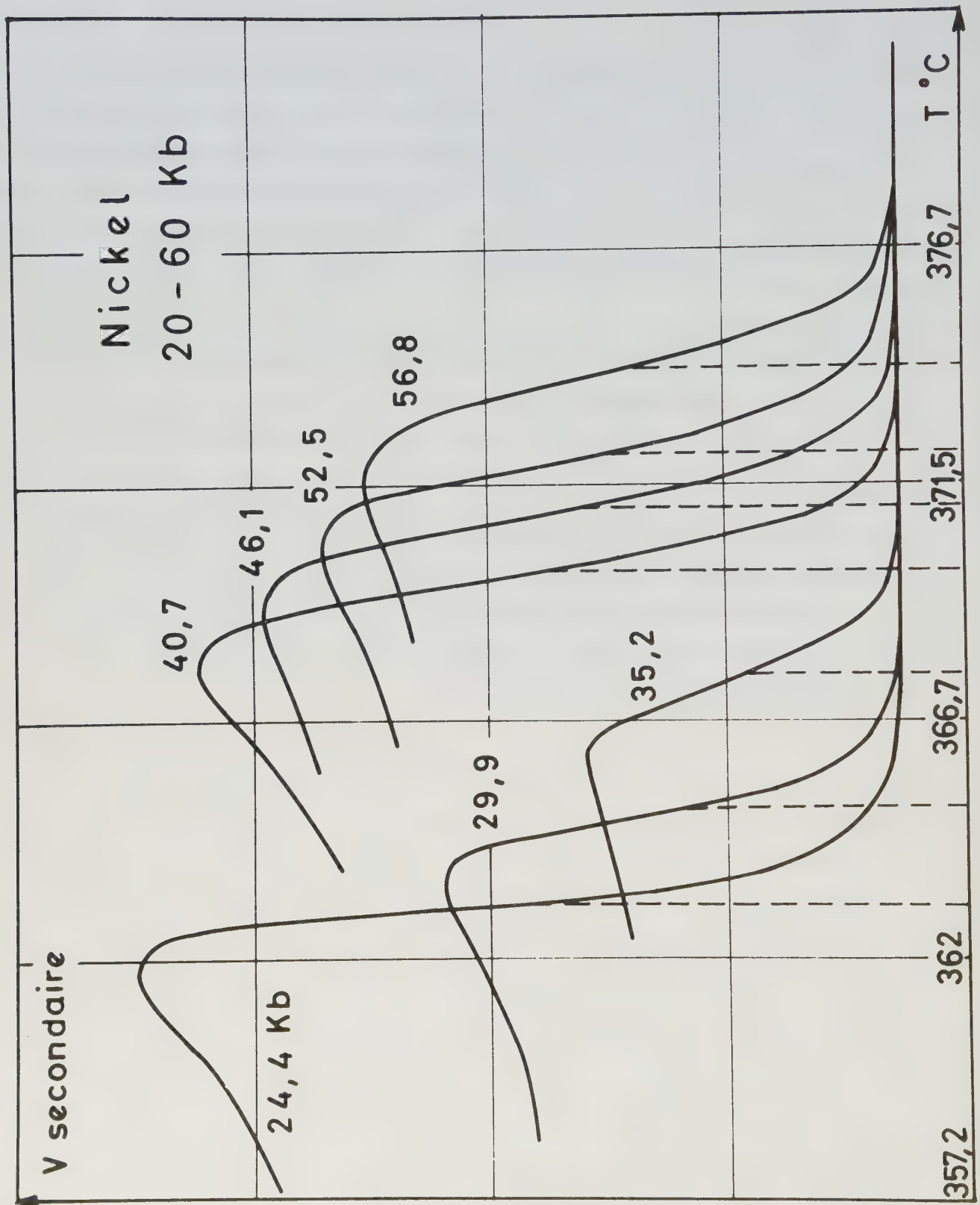
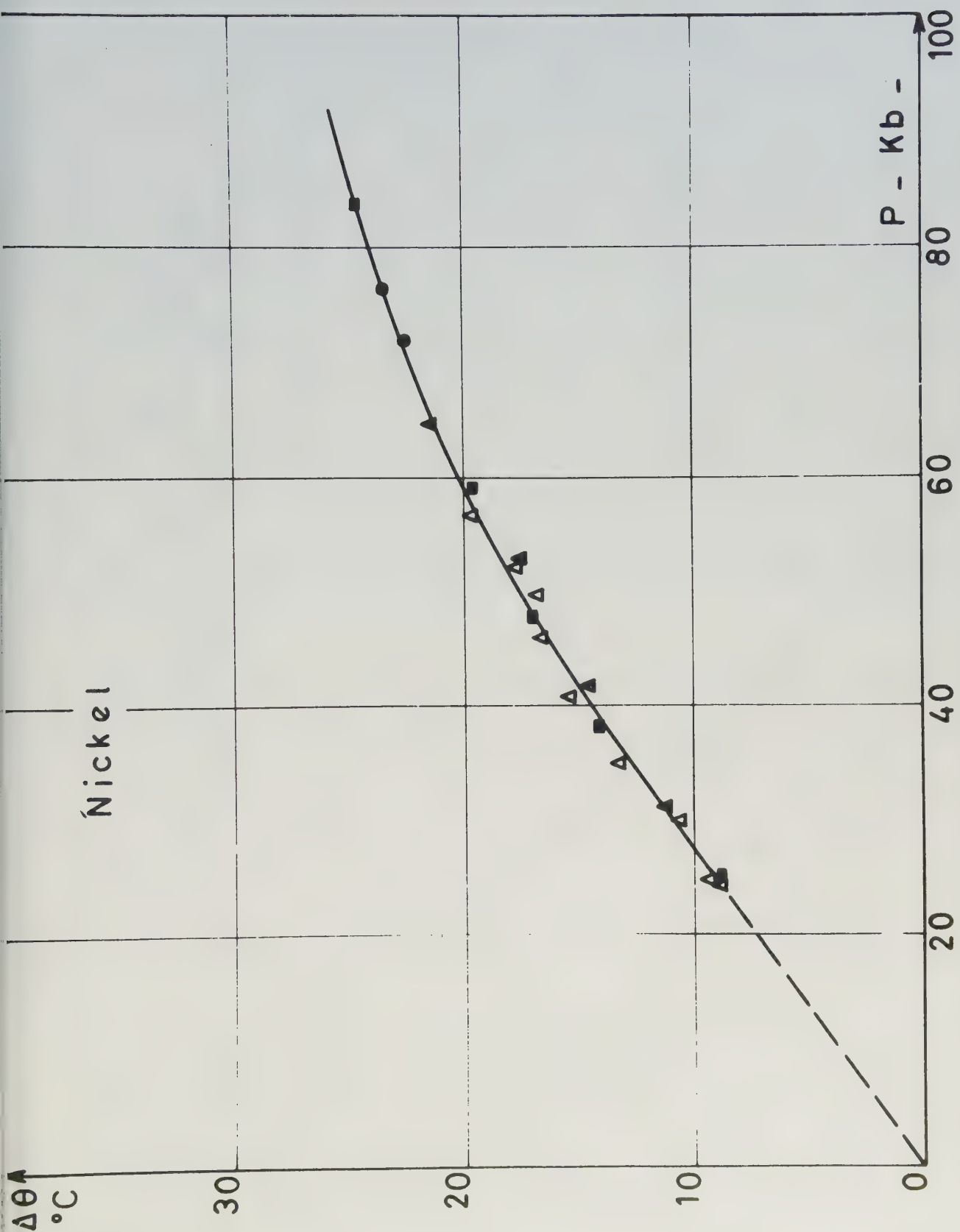


FIGURE 1

Enregistrement obtenu pour le nickel courbes $\mu = f(T)$
 (l'échelle des courbes correspondant aux pressions 24,4 ; 29,9
 et 35,2 kbar est multipliée par 10).



Variation de la température du Curie du nickel sous l'effet de la pression

appareil 60 Kbar

appareil 90 Kbar

FIGURE 2

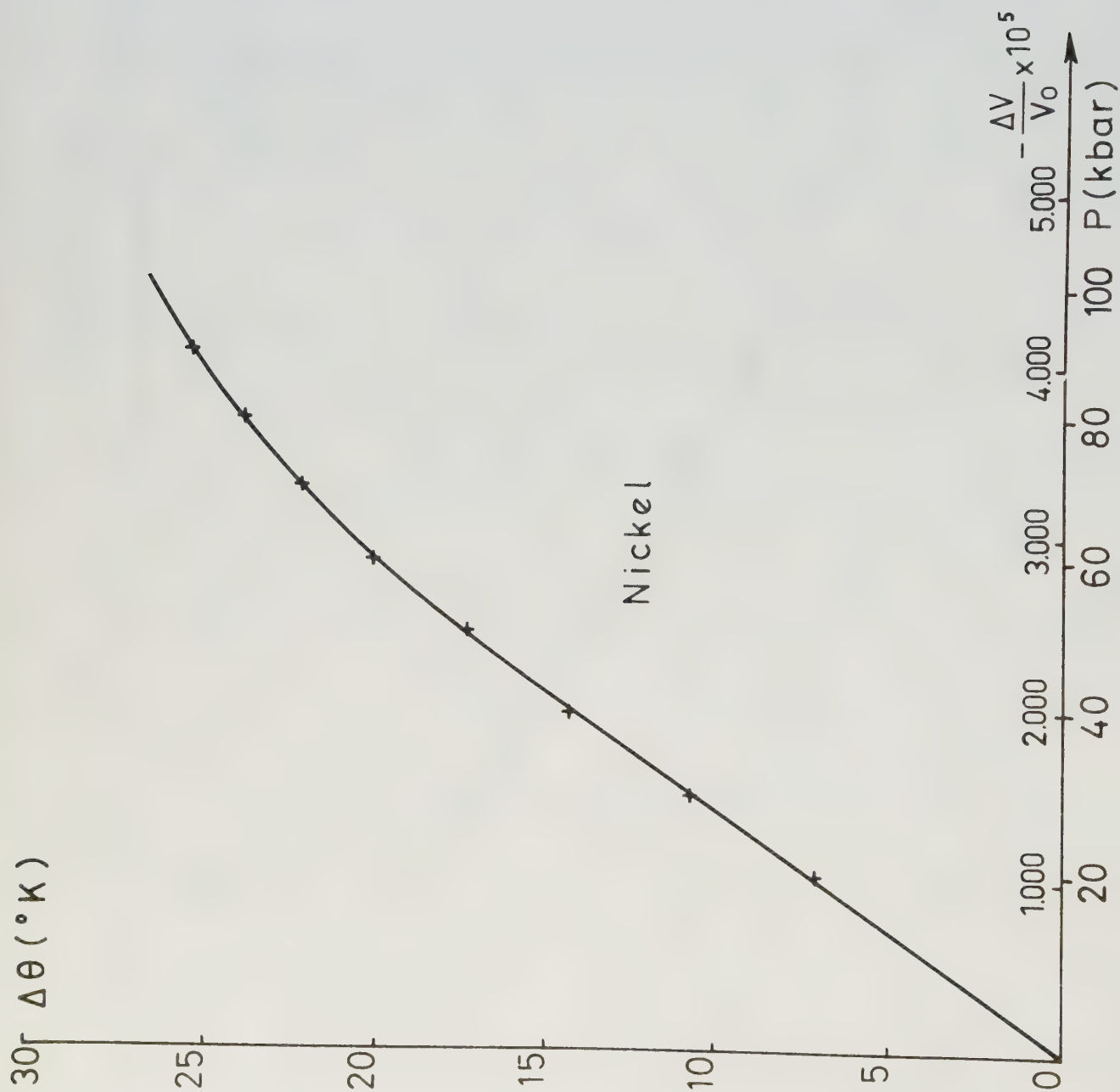


FIGURE 3

Variation de la température de Curie du nickel en fonction
du volume

P kbar	$\Delta\theta^{\circ}\text{K}$	P kbar	$\Delta\theta^{\circ}\text{K}$
20	7,1	55	18,8
25	9	60	20,2
30	10,8	65	21,3
35	12,7	70	22,3
40	14,4	75	23,1
45	15,9	80	24
50	17,4	85	24,7
		90	25,6

TABLEAU III

Variation de la température de Curie du nickel sous l'effet de la pression.

En dessous de 35 kbar, les résultats expérimentaux sont bien représentés par une droite

$$\Delta\theta = (0,36 \pm 0,02) P \quad P < 35 \text{ kbar} \quad \begin{array}{l} P \text{ en kbar} \\ \theta \text{ en } ^{\circ}\text{K} \end{array}$$

Au dessus de 35 kbar, il faut utiliser une expression du second degré en P

$$\Delta\theta = 0,36P - 0,23 \cdot 10^{-2} (P-35)^2 \quad P \geq 35 \text{ kbar} \quad \begin{array}{l} P \text{ en kbar} \\ \theta \text{ en } ^{\circ}\text{K} \end{array}$$

La valeur de la pente initiale que nous avons déterminée est en bon accord avec celle obtenue à partir d'expériences réalisées en milieu compresseur fluide où la pression ne dépasse pas 8 kbar : $0,35 \pm 0,02$ ⁽⁸⁾ ; $0,32 \pm 0,02$ ⁽⁹⁾ ; $0,37$ ⁽¹⁰⁾ $^{\circ}\text{K/kbar}$ (la nature du thermocouple utilisée est la même dans tous les cas).

Il n'a pas été tenu compte de l'effet de la pression sur la f.e.m. du thermocouple qui est ici d'environ $+ 0,05^{\circ}\text{K/kbar}$ (Fig. 12, chapitre II).

Une extrapolation de nos résultats indique qu'on observerait probablement un maximum pour la température de curie du nickel à une pression de 115 kbar environ. Il serait intéressant d'examiner si ce maximum a effectivement lieu. Au lieu, d'exprimer les variations en fonction de la pression, il peut être préférable de les exprimer en fonction de la variation du volume. Ceci ne change pas l'allure des résultats (Fig. 3) ; on a pris $-\frac{\Delta V}{V_0} = a P - b P^2$, avec $a = 0,535 \cdot 10^{-3} \text{ (kbar)}^{-1}$ et $b = 0,9 \cdot 10^{-6} \text{ (kbar)}^{-2}$ (II)

2.- Le fer :

Dans le cas du fer nos mesures de perméabilité magnétique nous ont permis de déterminer avec précision d'une part la frontière entre la phase α ferromagnétique et la phase α paramagnétique (point de Curie) et d'autre part la frontière entre la phase α ferromagnétique et la phase γ non ferromagnétique.

Le comportement de la perméabilité magnétique en fonction de la température est très différent suivant que l'on traverse l'une ou l'autre de ces frontières. Au passage du point de Curie, les courbes $\mu = f(T)$ ressemblent tout à fait à celles obtenues pour le nickel ; la transition est rapide et il n'y a pas d'hystérésis. Au contraire, dès que l'on aborde la transition $\alpha - \gamma$, il apparaît un domaine d'hystérésis qui s'élargit lorsque la pression croît. De plus, les courbes $\mu = f(T)$ se déforment légèrement ; l'amplitude du maximum qui existe avant la transition diminue au fur et à mesure que la pression augmente ; ceci peut être dû au fait que l'on s'éloigne progressivement de la température de Curie réelle de la phase α .

a) La température de Curie ne varie pas sous l'effet de la pression (Fig. 4). Les frontières $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$ et $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ se rencontrent en un point situé à 17,5 kbar et 1044°K. C'est la première fois semble-t-il, que l'on observe un point de rencontre entre une transformation de phase du second ordre (point de Curie) et une transformation du premier ordre ($\alpha \rightleftharpoons \gamma$). La pression qui est nécessairement limitée à moins de 18 kbar est telle que l'on se trouve dans une région peu favorable à une détermination précise de la pression et de la température. On peut cependant représenter les résultats expérimentaux sous la forme : $\Delta \theta = (0 \pm 0,03)P$ P en kbar θ en °K. L'effet de la pression sur la f.e.m. du thermocouple conduit à une correction de + 0,05 P environ (Fig. 12, chapitre II). Il n'y a qu'un seul résultat comparable (8) ; les mesures effectuées en milieu hydrostatique jusqu'à 8 kbar ont permis de déterminer la pente initiale des variations $\left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_{P=0} = 0 \pm 0,1^\circ\text{K/kbar}$ (il n'est pas tenu compte de l'effet de la pression sur le thermocouple qui est de même nature que celui que nous utilisons.) L'accord entre les deux résultats se situe à l'intérieur des marges d'erreur mais notre valeur comme on le voit est nettement plus précise, en raison du plus grand intervalle de pression utilisé et d'une meilleure détermination des variations des points de transition à haute température.

b) Nos expériences ⁽¹²⁾ ont permis de préciser la frontière $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ car la méthode utilisée permet de faire varier très lentement la température et donc de réaliser les expériences à l'équilibre thermique, à l'inverse de ce qui se passe lorsqu'on utilise l'analyse thermique différentielle. Dans le cas du fer, on bénéficie en outre d'une circonstance supplémentaire, par-

ticulièrément favorable car on connaît avec une très bonne précision la température. En effet, le point de Curie ne variant pas avec la pression, on dispose ainsi d'un point de repère qui permet d'étalonner la température au voisinage des points de transition : on élimine alors la plupart des causes d'erreurs. Nous avons tracé (Fig. 4) la moyenne des températures des transitions $\alpha \longrightarrow \gamma$ et $\gamma \longrightarrow \alpha$. Nous avons en outre raccordé la courbe obtenue à la tangente à l'origine déterminée à partir de l'équation de Clapeyron $\frac{dP}{dT} = T \frac{\Delta V}{L} = - 9,85 \text{ } ^\circ\text{K/kbar}$ avec :

$$\begin{aligned} \Delta V &= 0,0746 \text{ cm}^3 / \text{atome gramme} \\ L &= 215 \text{ cal} / \text{atome gramme} \end{aligned} \quad (14)$$

Sur la figure 4 sont également représentés les résultats des autres auteurs.

La frontière $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ a été déterminée par W.F. CLAUSSEN (13) qui a utilisé une méthode différente ; l'analyse par conductibilité thermique différentielle. On dispose dans la cellule l'échantillon de fer et un échantillon témoin ; on leur impose volontairement un gradient thermique et on relève alors la différence de températures dans un même plan entre ces deux échantillons, ce qui permet de définir la transition en utilisant des faibles vitesses de chauffe. Celles ci paraissent être cependant d'au moins $0,15^\circ\text{K/s}$, alors que dans notre méthode nous pouvons chauffer plus lentement si nécessaire ; le gradient imposé paraît être d'au moins 20°K , ce qui semble trop important pour permettre une définition précise de la température de transition. Les résultats sont reproductibles à $\pm 5^\circ\text{K}$, alors que trois de nos essais consécutifs sont contenus à l'intérieur d'une bande de largeur totale de 3°K , une fois les résultats ajustés à l'aide du point de Curie. On peut constater que la moyenne des résultats (13) est systématiquement supérieure à

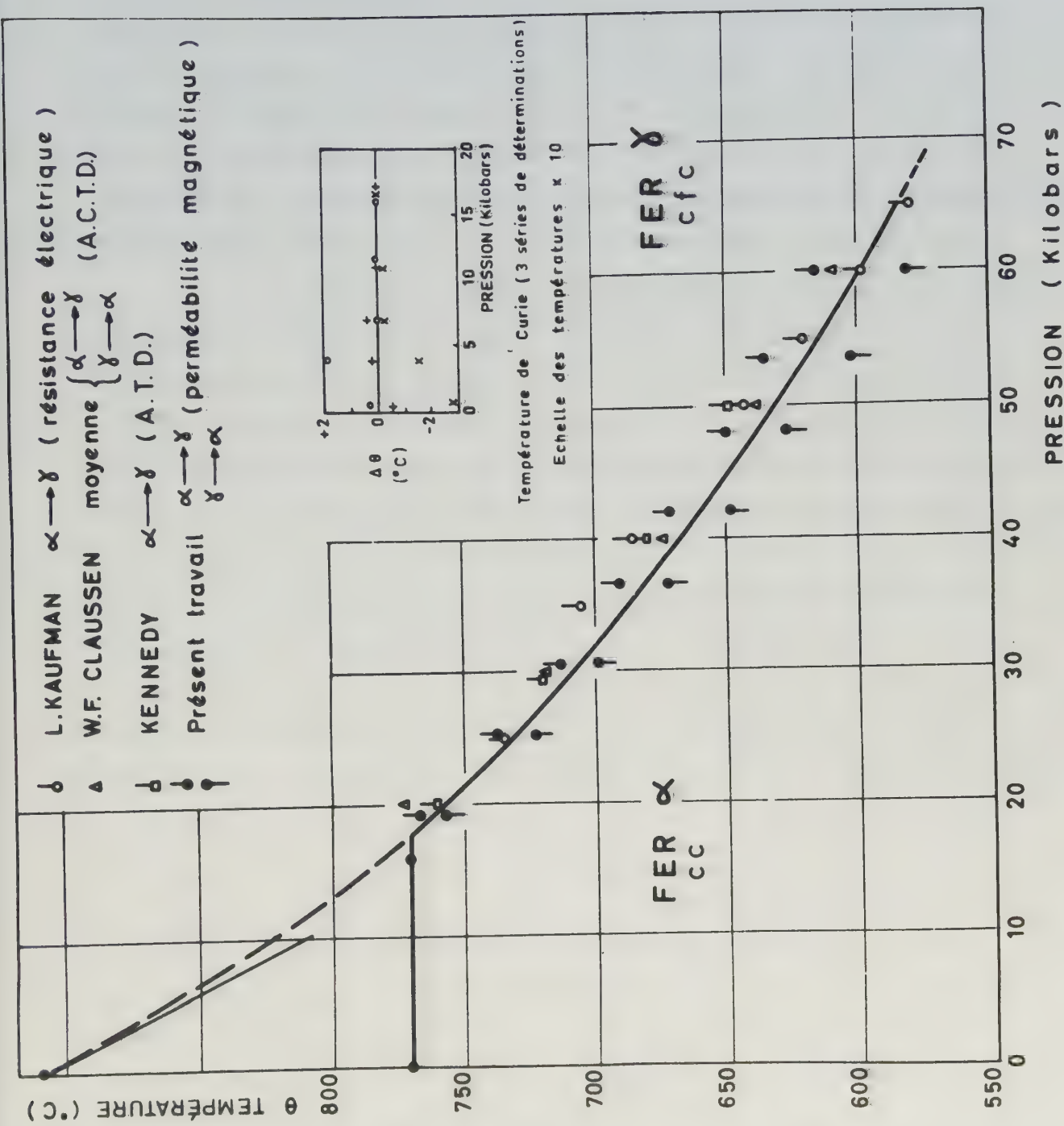


FIGURE 4

Variation de la température de Curie et de la transition

$\alpha \rightarrow \gamma$ du fer sous l'effet de la pression

notre moyenne de 5 à 10°K ; cela paraît dû à ce que la température est mal définie dans ces expériences où un thermocouple de même nature que le nôtre a été utilisé. Par la suite, W.F. CLAUSSEN s'est servi de la transition $\alpha - \gamma$ du fer pour étalonner son appareil pendant l'étude d'alliages à base de fer. Pour les raisons qui viennent d'être exposées, il semble qu'il soit nécessaire de corriger ces résultats en prenant comme référence la frontière $\alpha - \gamma$ que nous avons déterminée car elle paraît mieux correspondre à la réalité.

Les résultats de KAUFMAN (15) ont été obtenus par mesure de la résistivité électrique. La différence avec nos résultats est encore plus élevée que dans le cas précédent et paraît due à une mauvaise définition de la température. Le thermocouple est en effet placé près du centre de la tige de fer, et on ne sait à quel moment débute la transition à cause du gradient thermique le long de cette tige. Remarquons enfin que la frontière $\alpha - \gamma$ que nous avons obtenue, coïncide exactement avec celle de G.C. KENNEDY (16), qui a utilisé l'analyse thermique différentielle dans un appareil à piston cylindrique où l'on peut penser que la pression est correctement mesurée.

3.- Le cobalt :

Le cobalt est de tous les matériaux ferromagnétiques connus, celui dont la température de Curie est la plus élevée (1398°K). Sous pression, nous avons observé que la transition ne présente aucun phénomène d'hystérésis et ressemble tout à fait à celles obtenues pour le nickel et le fer (point de Curie) ; de plus, le maximum de HOPKINSON reste sensiblement constant quelque soit la pression. Comme pour le fer, malgré la

faible dispersion de nos mesures, $\pm 1^\circ\text{K}$ seulement, nous n'avons observé aucune variation apparente du point de Curie sous l'effet de la pression, au cours des cinq essais effectués dans l'intervalle 0 - 60 kbar. On obtient ainsi :

$$\Delta \theta = (0 \pm 0,05) P \quad \left\{ \begin{array}{l} P \text{ en kbar} \\ \theta \text{ en } ^\circ\text{K} \end{array} \right.$$

L'effet de la pression sur la f.e.m. du thermocouple conduit à une correction de $+ 0,02 P$. (fig. 12, chapitre II).

Le seul résultat (8) comparable a été obtenu à partir de mesures effectuées jusqu'à 6 kbar en milieu compresseur fluide ; la pente des variations du point de Curie est

$\left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_{P=0} = 0 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{K/kbar}$. Les conclusions sont les mêmes que ' dans le cas du fer, notre travail apportant une nette amélioration de la précision, et ceci à l'intérieur des marges d'erreur indiquées.

L'ensemble de nos résultats concernant les métaux de transition 3d est récapitulé dans le tableau III.

(	:	:	:	:	:	:	:
(	:	θ	$\left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_{P=0}^{\text{mes.}}$	$\left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_{P=0}^{\text{cor.}}$	$\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_{P=0} \cdot 10^3$	$\frac{\partial \text{Log } \theta}{\partial \text{Log } V}$	$\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_{P=50 \text{ kbar}} \cdot 10^3$
(	:	$^\circ\text{K}$:	:	:	:	:	:
(	:	:	:	:	:	:	:
(nickel :	627 :	$0,36 \pm 0,02$:	$0,41 \pm 0,04$:	0,65 :	- 1,18:	0,55)	)
(	:	:	:	:	:	:	)
(cobalt :	1398 :	$0 \pm 0,03$:	$0,02 \pm 0,04$:	0,014 :	- 0,03:	0,014)	)
(	:	:	:	:	:	:	)
(fer :	1044 :	$0 \pm 0,05$:	$0,05 \pm 0,07$:	0,05 :	- 0,08:	:	)
(	:	:	:	:	:	:	)
(	:	:	:	:	:	:	)

TABLEAU III

Variation de la température de Curie des métaux de transition 3d sous l'effet de la pression.

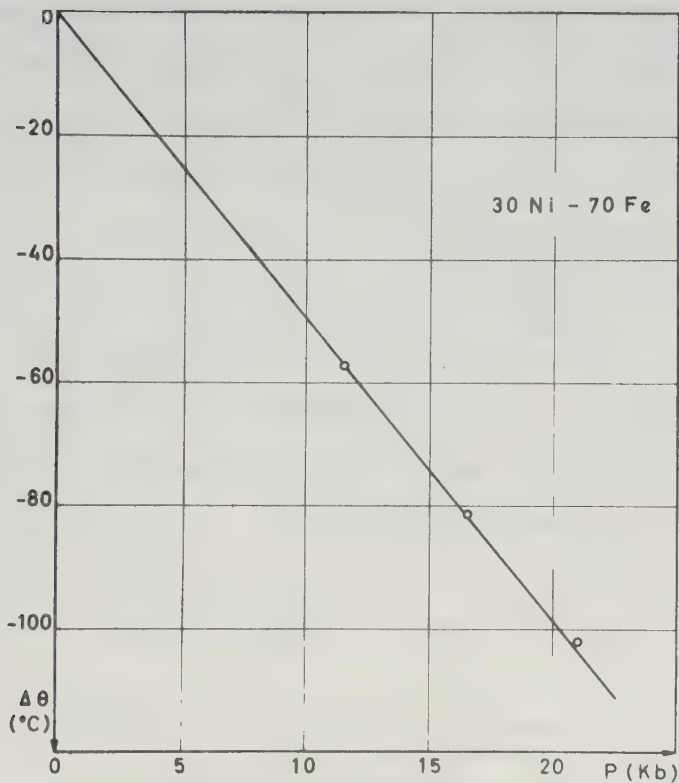
IV - VARIATIONS DE LA TEMPERATURE DE CURIE DES ALLIAGES FER-NICKEL SOUS L'EFFET DES TRES HAUTES PRESSIONS.

Les alliages de fer-nickel dont la teneur relative en poids de nickel est comprise entre 40 et 100 % forment une série continue de solutions solides de structure cubique à faces centrées, tout au moins dans le domaine de température qui nous intéresse, c'est-à-dire au voisinage du point de Curie. Par contre les alliages dont la teneur relative en nickel est comprise entre 10 et 40 % sont composés d'un mélange de deux phases : phase α cubique centrée et phase γ cubique à faces centrées. Nous n'examinerons que les alliages dont la température de Curie est celle de la phase γ c'est à dire ceux qui contiennent de 30 à 100 % de nickel. On sait que leur température de Curie passe par un maximum, 880°K, (figure 10) qui rappelle celui de la courbe de BETHE, pour une teneur en nickel de 68 %. Dans l'intervalle de composition 30-40 % de nickel, l'existence de deux phases se manifeste par une hysteresis importante de la transition ferro-paramagnétique. L'existence de ce domaine d'hystérésis est due (5) à un changement de phase provoqué par une réaction martensitique sans diffusion, chacune des phases en présence pouvant être retenue de façon métastable avec la même composition que la composition moyenne de l'alliage. Nous avons effectivement observé la présence de ce domaine d'hystérésis sur les alliages 30Ni-70Fe et 36Ni-64Fe. De plus, même pour les alliages contenant plus de 40 % de nickel, et dans lesquels théoriquement seule la phase est présente, nous avons constaté l'existence d'un faible domaine d'hystérésis, 2°K environ. L'ensemble des résultats (17) est représenté graphiquement sur les figures 5 à 10, et les caractéristiques essentielles sont regroupées avec celles du nickel et du fer purs dans le Tableau IV.

1.- Alliage 30 Ni - 70 Fe

C'est l'alliage dont la variation de la température de Curie sous l'effet de la pression est la plus élevée ; dans l'étendue de pression explorée, limitée ici par l'obtention de basses températures, car le point de Curie est situé à 334°K à la pression ordinaire, le déplacement observé est proportionnel à la pression appliquée.

$$\Delta \Theta = (-4,9 \pm 0,5) P \quad \left\{ \begin{array}{l} P \text{ en kbar} \\ \Theta \text{ en } ^\circ\text{K} \end{array} \right.$$



- FIGURE 5 -

Variation de la température de Curie de l'alliage 30 Ni - 70 Fe sous l'effet de la pression.

Ce déplacement correspond au point de Curie ferromagnétique déterminé dans le cas de cet alliage par la moyenne des résultats obtenus à température croissante et décroissante. La marge d'erreur est élevée car on se trouve, comme nous l'avons déjà signalé, dans une région peu favorable à la détermination précise de la pression. Le désaccord apparent avec un résultat (8) obtenu en milieu hydrostatique pour des pressions inférieures à 8 kbar, $\Delta \theta = (-5,7 \pm 0,2)P$, est dû à ce que c'est le point de Curie paramagnétique qui est alors mesuré ; si nous utilisons cette définition, nous trouvons la même valeur. C'est pour cet alliage que la différence entre les deux définitions est la plus élevée. La variation du point de Curie paramagnétique a également été déterminé à l'aide d'ondes de choc (18) ; on obtient alors $- 5,8 \pm 0,3^\circ\text{K/kbar}$; l'accord est dans ce cas satisfaisant.

2.- Alliage 36 Ni - 64 Fe (invar)

Dans le cas de l'invar, la température de Curie diminue avec la pression. La pente est de $- 3,5 \pm 0,2^\circ\text{K/kbar}$; mais la variation n'est plus linéaire et elle peut être représentée approximativement par un polynôme du second degré .

$$\Delta \theta = - 3,5 P - 1,3 \cdot 10^{-2} P^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} P \text{ en kbar} \\ \theta \text{ en } ^\circ\text{K} \end{array} \right.$$

La pente initiale a également été déterminée (8) sous pression hydrostatique ne dépassant pas 8 kbar ; le résultat est $- 3,6^\circ\text{K/kbar}$, et est en excellent accord avec le nôtre. A l'aide de mesures par ondes de choc (19) dans le domaine 30-150 kbar, on a déterminé que le point de curie est ramené à la température ambiante par une pression de 100 kbar environ, ce qui fournit pour $\Delta \theta / \Delta P$ une valeur moyenne de $- 2,1^\circ\text{K/kbar}$. Ceci semble en contradiction avec nos résultats, mais comme nous l'avons déjà

signalé l'utilisation d'ondes de choc dans ce domaine de pression peut conduire à des résultats inexacts. Par contre, une variation non linéaire du point de Curie, similaire à celle que nous avons mise en évidence pour l'invar, a déjà été trouvée dans l'élinvar et le coélinvar soumis à des pressions hydrostatiques de l'ordre de 20 à 30 kbar ; ceci semblerait plutôt confirmer nos mesures.

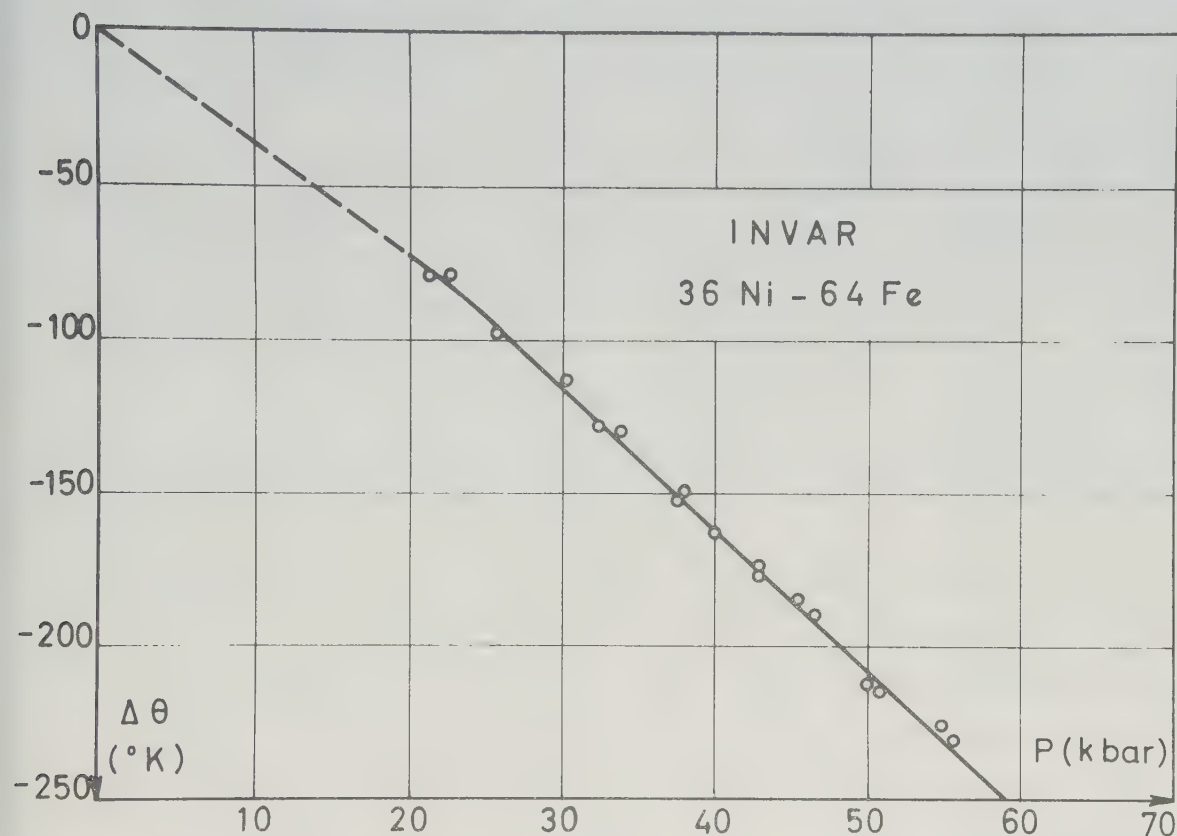


FIGURE 6

Variation de la température de Curie de l'invar sous l'effet de la pression.

3.- Alliages 53 Ni - 47 Fe et 64 Ni - 36 Fe

La température de Curie de ces alliages diminue sous pression d'autant plus lentement que le pourcentage en nickel est plus élevé. On constate que vers 55 kbar la concavité des

courbes θ (P) a tendance à se tourner vers l'axe des pressions. Toutefois il faudrait augmenter la pression maximale des expériences pour confirmer ce point. En dessous de 50 kbar on peut représenter les résultats par les expressions suivantes :

$$\begin{array}{ll} 53 \text{ Ni} - 47 \text{ Fe} & \Delta\theta = - 1,66 P \\ 64 \text{ Ni} - 36 \text{ Fe} & \Delta\theta = - 0,40 P - 0,30 \cdot 10^{-2} P^2 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} P \text{ en kbar} \\ \theta \text{ en } ^\circ\text{K} \end{array} \right.$$

4.- Alliage 74 Ni - 26 Fe.

A l'inverse des précédents, la température de Curie de cet alliage augmente d'abord avec la pression, passe par un maximum à 40 kbar, environ, puis décroît. On peut représenter la courbe par l'expression :

$$\Delta\theta = 0,60 P - 0,75 \cdot 10^{-2} P^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} P \text{ en kbar} \\ \theta \text{ en } ^\circ\text{K} \end{array} \right.$$

On sait que cet alliage présente une transformation ordre désordre vers 775°K et que la température de Curie $\sim 680^\circ\text{K}$ dépend du degré d'ordre. Cette transformation étant lente, on peut s'affranchir de ses effets en effectuant rapidement le relevé des points de Curie. Cet effet n'a été observé que dans le cas de cet alliage, mais nous avons pu malgré tout déterminer la variation de la température de Curie sous l'effet de la pression.

5.- Alliage 93 Ni - 7 Fe.

L'allure de la courbe θ (P) est voisine de la précédente, mais le maximum de θ a lieu à une pression plus élevée, que l'on peut estimer à 70 kbar par extrapolation. On peut représenter la courbe par l'expression :

$$\Delta\theta = 0,52 P - 0,37 \cdot 10^{-2} P^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} P \text{ en kbar} \\ \theta \text{ en } ^\circ\text{K} \end{array} \right.$$

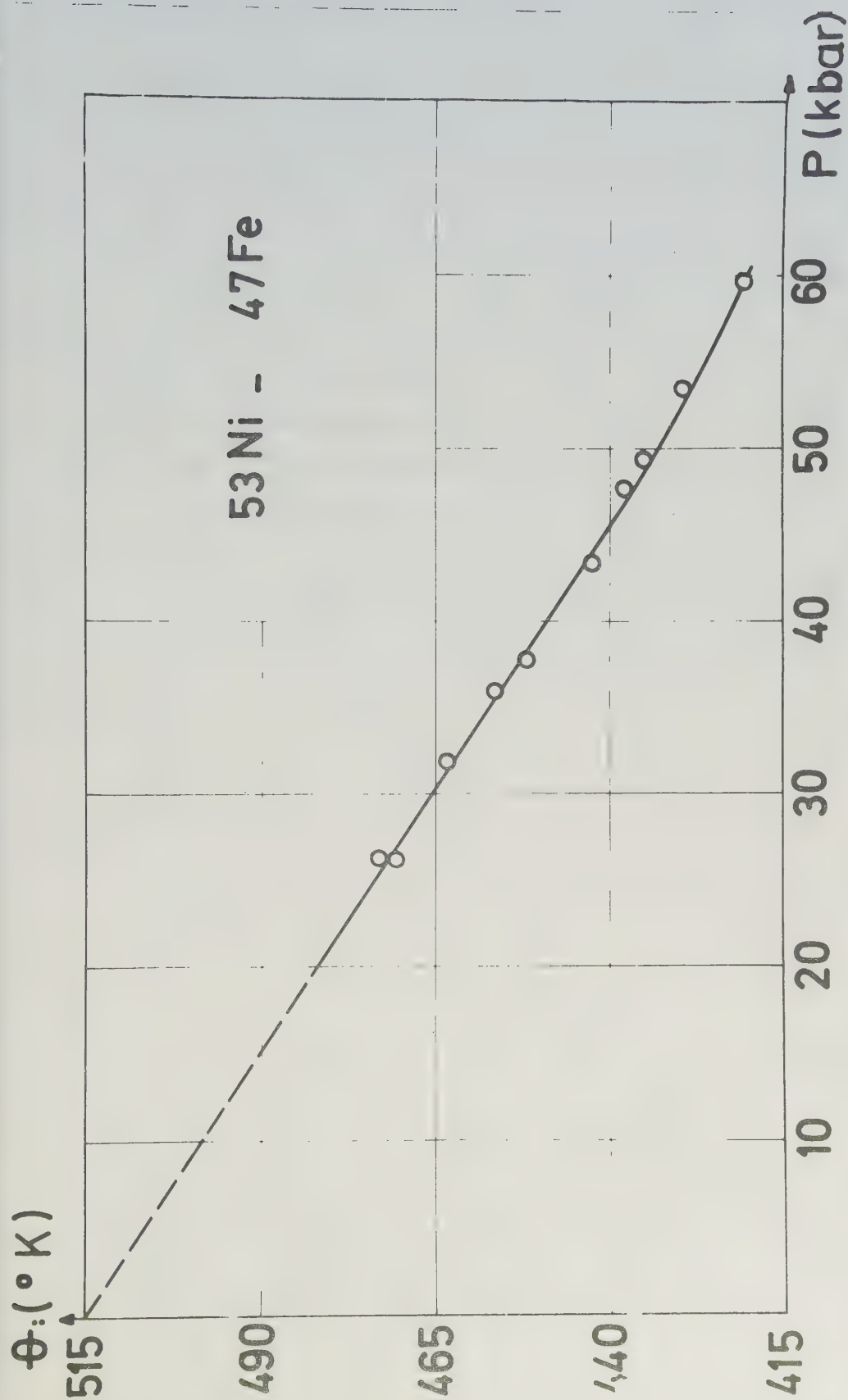


FIGURE 7

Variation de la température de Curie de l'alliage 53 % Ni - 47 % Fe sous
l'effet de la pression

L'évolution des courbes θ (P) en fonction de la concentration est visible sur la figure 9. On peut noter en particulier, que le maximum de θ qui a été prévu vers 115 kbar pour le nickel pur est ramené vers des pressions plus faibles par adjonction de fer, ce maximum pourrait avoir lieu à des pressions négatives pour les alliages à faible teneur en nickel.

Si l'on trace la courbe $(\frac{\partial \theta}{\partial P})_{P=0}$ en fonction de la concentration (figure 10) on observe que parmi tous les alliages de fer-nickel, c'est celui pour lequel la variation de la température de Curie avec la pression s'annule et change de signe qui présente la température de Curie la plus élevée ($\theta_{\max.} = 880^\circ\text{K}$) c'est à dire l'alliage 68 Ni - 32 Fe. On est donc conduit à examiner si une loi du type $(\frac{\partial \theta}{\partial P})_{P=0} = k (\theta_{\max} - \theta)^n$ peut représenter les résultats obtenus dans un large domaine de composition. Le meilleur résultat est obtenu pour $n = 1/2$. Pour tous les alliages dont la composition est comprise entre 36 Ni-64 Fe et 68 Ni - 32 Fe, la quantité k est pratiquement constante et vaut environ $-0,176 \text{ kbar}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{1/2}$. En effet, on peut considérer que la valeur $-0,151$ obtenue pour l'alliage 64 Ni - 36 Fe est peu précise car la différence $\theta_{\max.} - \theta$ est alors très faible. Pour tous ces alliages il suffit donc de connaître k et θ pour déterminer $(\frac{\partial \theta}{\partial P})_{P=0}$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_{P=0} = -0,176 \sqrt{(880 - \theta)} \quad \begin{cases} \theta \text{ en } ^\circ\text{K} \\ P \text{ en kbar} \end{cases}$$

quand $500 \leq \theta \leq 880 = \theta_{\max.}$

Pour les alliages dont la teneur relative en nickel est inférieure à 36 %, il apparaît que cette loi n'est plus valable, la variation de la température de Curie étant plus rapide que celle prévue ainsi. Pour tous les alliages où la pente $(\frac{\partial \theta}{\partial P})_{P=0}$ est

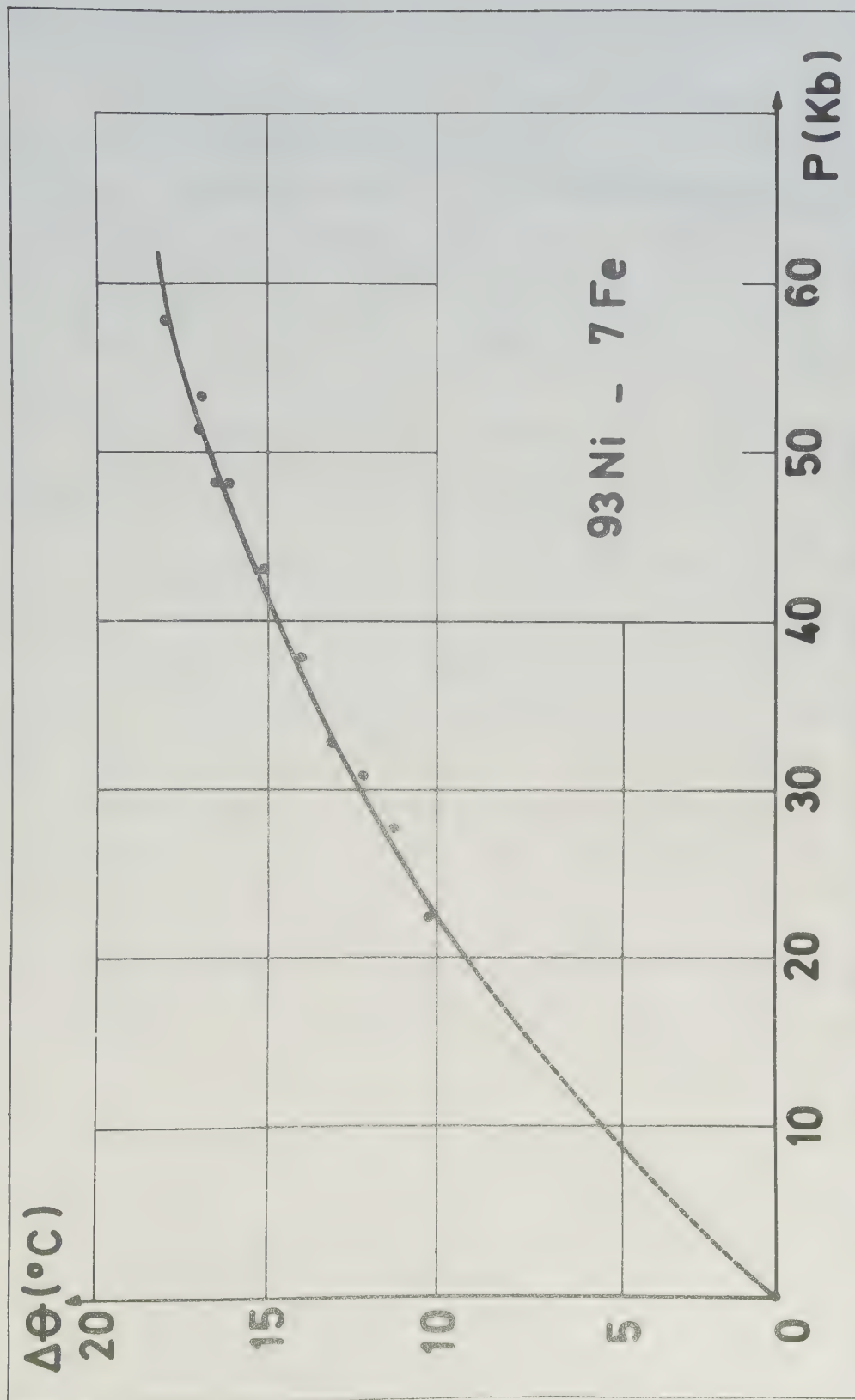


FIGURE 8

Variation de la température de Curie de l'alliage 93 % Ni - 7 % Fe sous l'effet de la pression

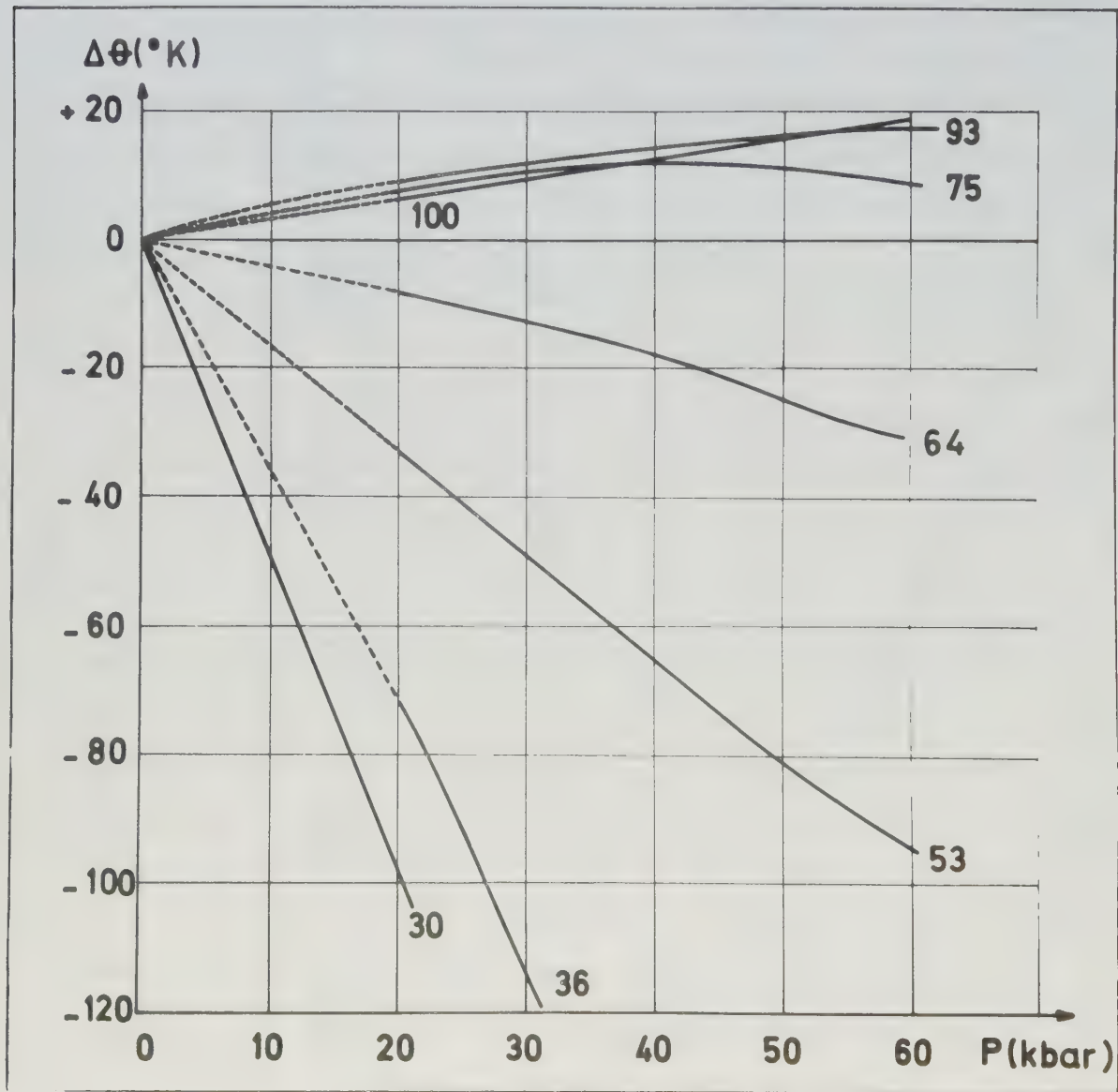


FIGURE 9

Variation de la température de Curie des alliages fer-nickel
sous l'effet de la pression.

(le chiffre indique la teneur relative en poids de nickel.)

positive, on constate que la quantité k devenue brusquement positive, diminue régulièrement quand la teneur en nickel augmente.

En résumé, pour les alliages fer nickel de structure cubique à faces centrées, il apparaît nettement deux types de comportements tout à fait différents suivant que la teneur relative en nickel est inférieure ou supérieure à 68 % ; dans le premier cas, la pente des variations des points de Curie est négative et grande, dans le second cas, elle est positive et faible.

V - VARIATIONS DE LA TEMPERATURE DE CURIE DES ALLIAGES COBALT NICKEL SOUS L'EFFET DE TRES HAUTES PRESSIONS.

Les alliages de cobalt-nickel forment une série continue de solutions solides dans tout le domaine de concentration et sont tous de structure cubique à faces centrées. Leurs températures de Curie que nous avons déterminées à pression ordinaire par extrapolation des résultats obtenus sous pression, sont en bon accord avec celles données généralement (6) ; elles diminuent de façon monotone du cobalt au nickel (figure 15). Dans les alliages utilisés, qui ont été trempés à l'eau, nous avons observé un petit domaine d'hystérésis (2°K).

Les résultats sont représentés figures 11 - 14. Dans tous les cas, nous avons observé que la température de Curie croît sous l'effet de la pression, mais avec des valeurs de $(\frac{\delta \theta}{\delta P})_{P=0}$ variables. En général, les courbes présentent une concavité vers l'axe des pressions, indiquant la présence possible de maxima à des pressions plus élevées ; elles peuvent être représentées par des polynômes du second degré

$$\begin{array}{ll} 30\text{Ni}-70\text{Co} & \Delta \theta = 0,55P \quad (P \leq 50 \text{ kbar}) \\ 45\text{Ni}-55\text{Co} & \Delta \theta = 0,84P - 0,10 \cdot 10^{-2} P^2 \end{array}$$

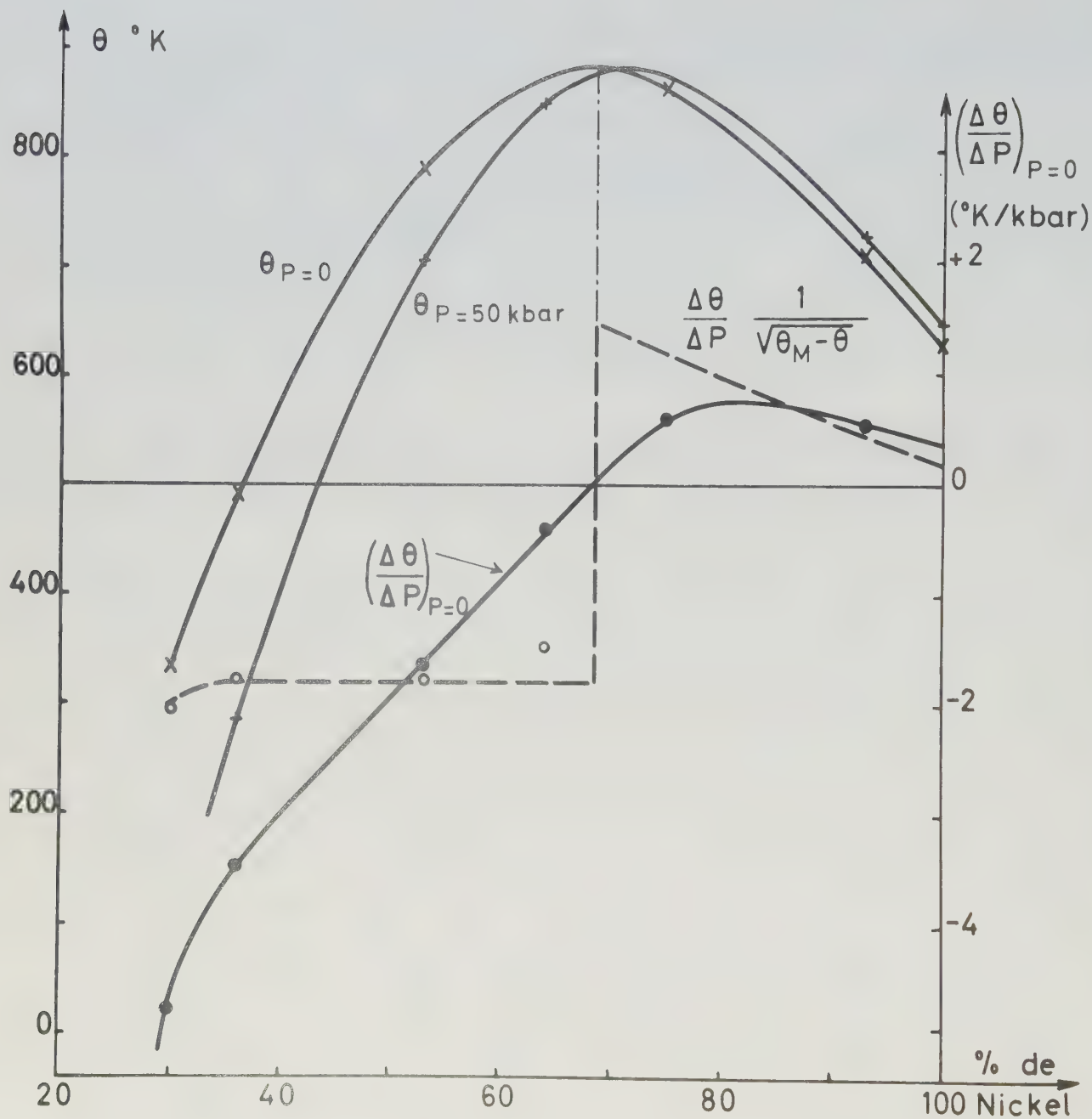


FIGURE 10

Température de Curie à $P = 0$ et à $P = 50$ kbar

Pente initiale $\left(\frac{\delta\theta}{\delta P}\right)_{P=0}$ (•) , $\left(\frac{\delta\theta}{\delta P}\right)_{P=0} \cdot \frac{1}{\sqrt{\theta_M - \theta}}$ (o)

en fonction de la concentration en nickel.

60Ni-40Co	$\Delta\theta = 0,76P - 0,35 \cdot 10^{-2} P^2$	
75Ni-25Co	$\Delta\theta = 0,68P - 0,24 \cdot 10^{-2} P^2$	
93Ni- 7Co	$\Delta\theta = 0,56P - 0,24 \cdot 10^{-2} P^2$	
100Ni	$\Delta\theta = 0,36P$	($P \leq 35$ kbar)
	$0,36P - 0,23 \cdot 10^{-2} (P-35)^2$	($P \geq 35$ kbar)
P en kbar		θ en °K

Il n'existe pas à l'heure actuelle d'autres déterminations des variations des températures de Curie sous l'effet de la pression, même dans un domaine limité, ce qui interdit toute comparaison éventuelle.

Si l'on trace la courbe représentant les valeurs de la pente initiale $\frac{\delta\theta}{\delta P}$ données dans le tableau V en fonction de la concentration (figure 15), on remarque qu'il existe deux régions distinctes de part et d'autre d'une concentration correspondant environ à 45 Co - 55 Ni. Cette singularité apparaît encore plus nettement si on représente les pentes initiales en fonction de la température de Curie elle même (figure 15). On note alors la présence de deux régions principales où les points expérimentaux se placent sur deux droites dont l'une a une pente positive et l'autre une pente négative. Le point de rencontre se trouve approximativement à $(\frac{\delta\theta}{\delta P}) = 0,84^\circ\text{K/kbar}$, $\theta = 1125^\circ\text{K}$ pour une composition de 45 % Ni - 55 % Co. Par contre, le point correspondant au nickel se trouve nettement en-dessous de la droite représentant les résultats dans la région 7 - 55 % Co. Ces deux régions apparaissent également quand on examine le comportement des alliages vers les très hautes pressions. En effet, à l'aide des expressions données précédemment on peut tenter d'extrapoler les résultats. On constate alors que la température de Curie des alliages nickel-cobalt passerait par un maximum dont on a évalué la pression correspondante :

Nickel	115 kbar
93 Ni - 7 Co	165 kbar
75 Ni - 25 Co	140 kbar
60 Ni - 40 Co	110 kbar
45 Ni - 55 Co	350 kbar
30 Ni - 70 Co	P > 350 kbar

Comme dans le cas des alliages fer nickel, on constate là encore, la présence de deux régions où les variations des températures de Curie sous l'effet de la pression paraissent faire appel à des mécanismes différents. On peut remarquer par ailleurs que dans tous les cas où l'on peut représenter les variations par un polynôme du second degré, le coefficient du terme en P^2 est toujours négatif, ce qui indique la présence probable de maxima à plus haute pression. Nous n'avons pas représenté les résultats en fonction de la variation de volume, car l'allure n'est pas modifiée.

VI - TRANSFORMATIONS DE PHASES DANS LES ALLIAGES FER RHODIUM, SOUS TRES HAUTES PRESSIONS.

Au voisinage de la composition équiatomique, les alliages fer-rhodium présentent à pression atmosphérique deux transformations de phases. A température croissante, il existe une première transition du premier ordre antiferro $\rightarrow$ ferromagnétique, suivie d'une seconde transition du deuxième ordre ferro $\rightarrow$ paramagnétique. Les trois phases que l'on rencontre successivement, ont la même symétrie cristalline, et sont de structure cubique centrée. A partir de mesures effectuées sous pression hydrostatique jusqu'à 25 kbar (22) l'existence probable d'un point de rencontre des

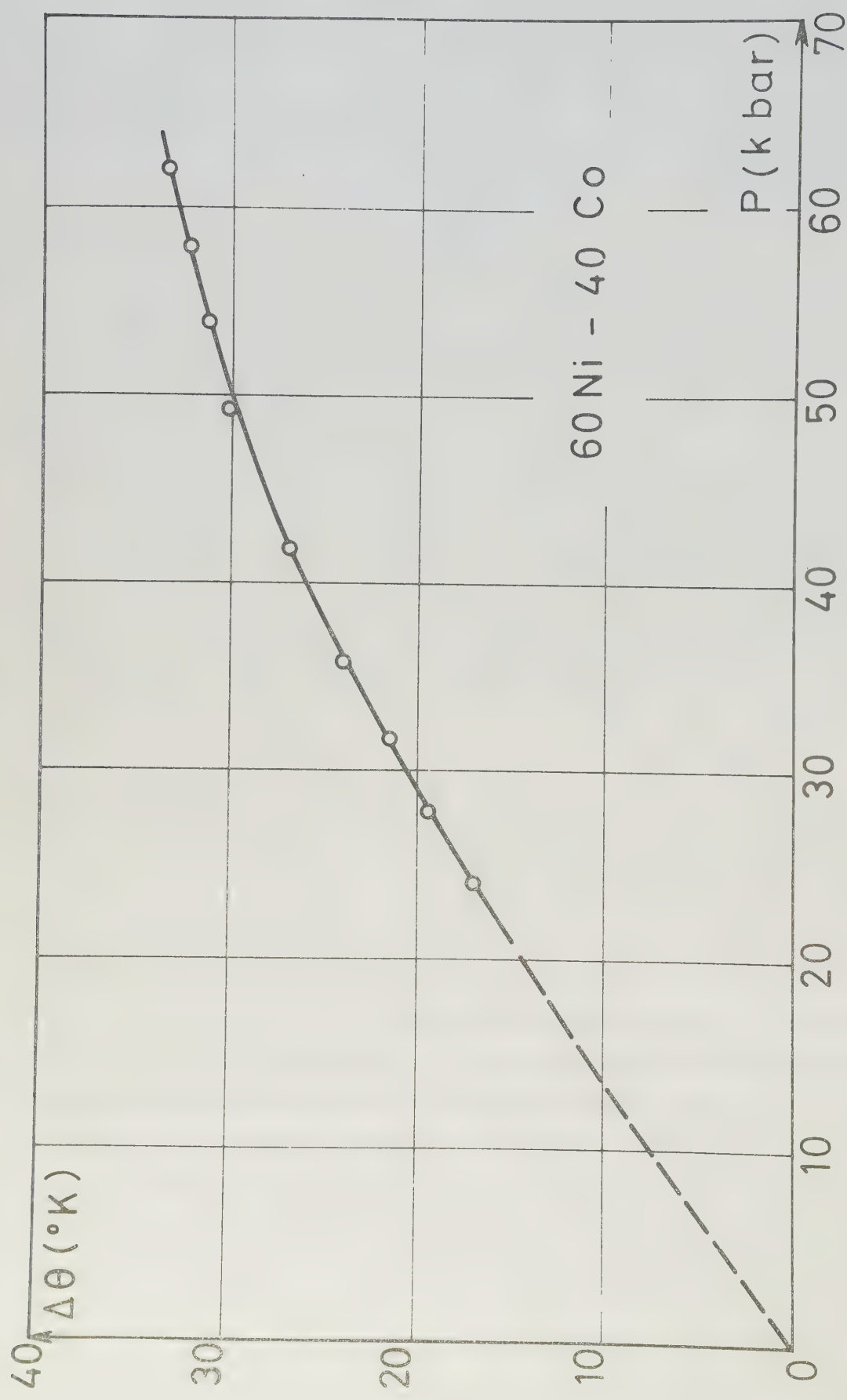


FIGURE II

Variation de la température de Curie de l'alliage 60 Ni - 40 Co sous l'effet de la pression

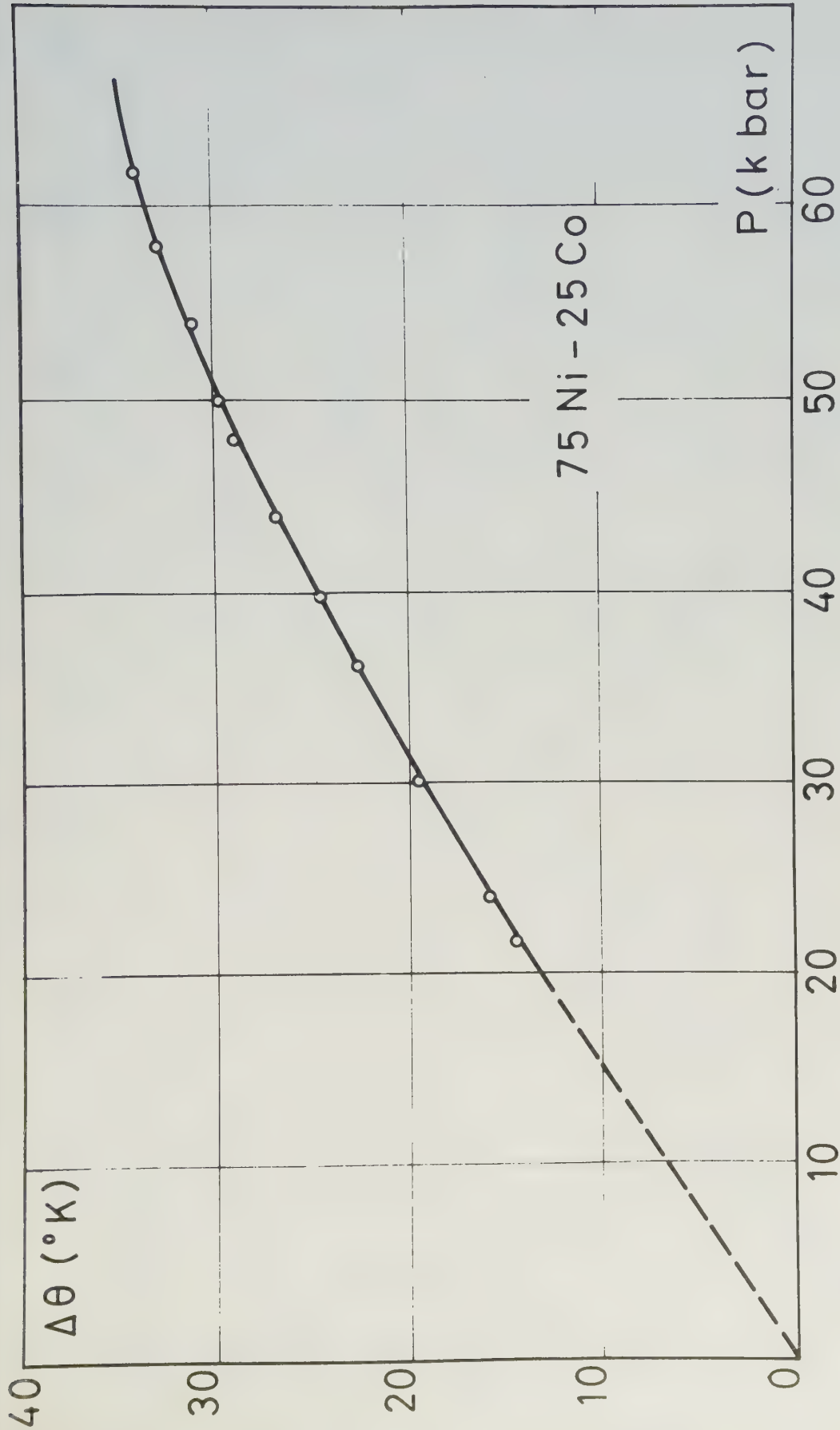


FIGURE 12

Variation de la température de Curie de l'alliage 75 Ni - 25 Co sous l'effet de la pression

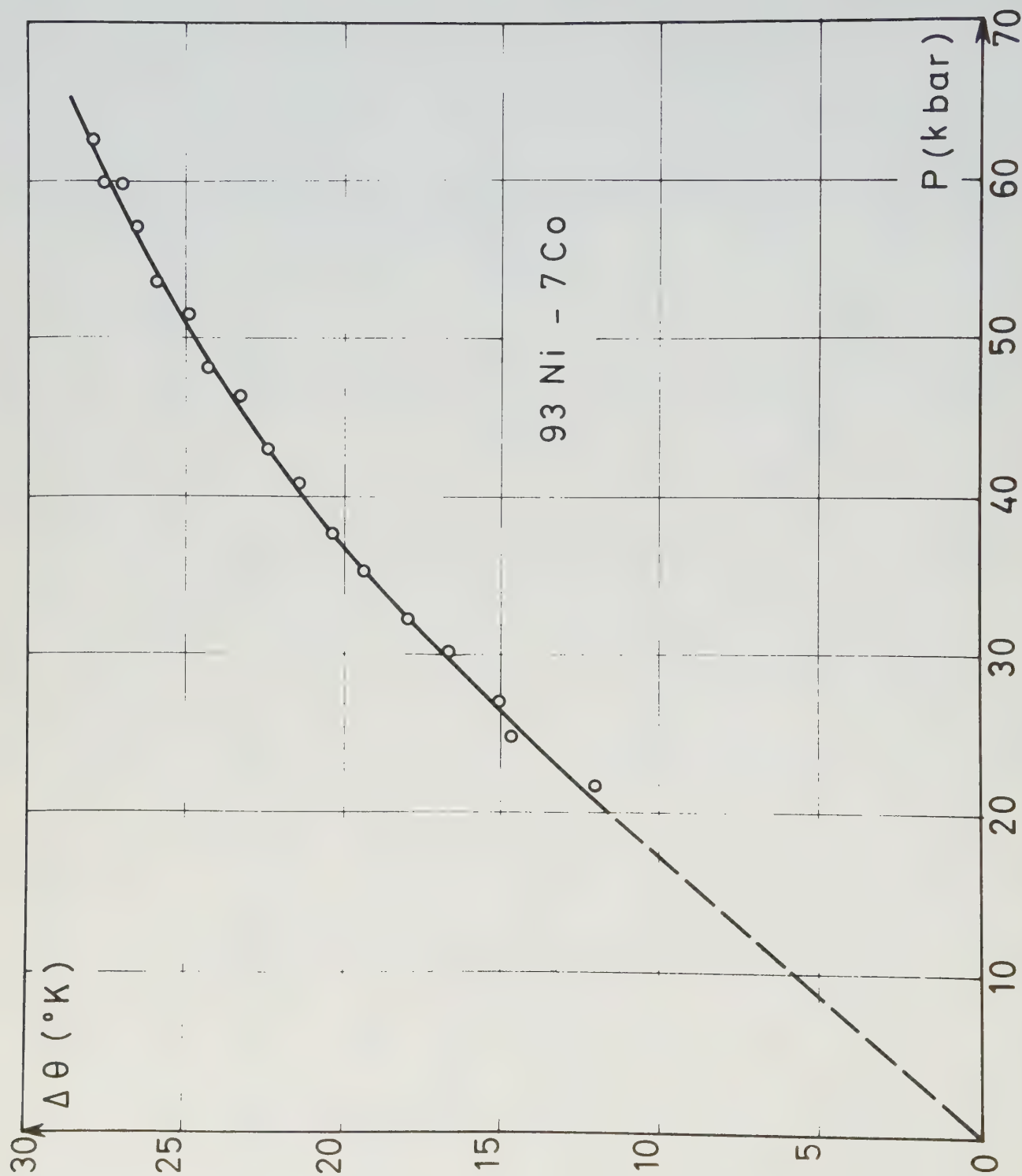


FIGURE 13

Variation de la température de Curie de l'alliage 93 Ni - 7 Co
sous l'effet de la pression

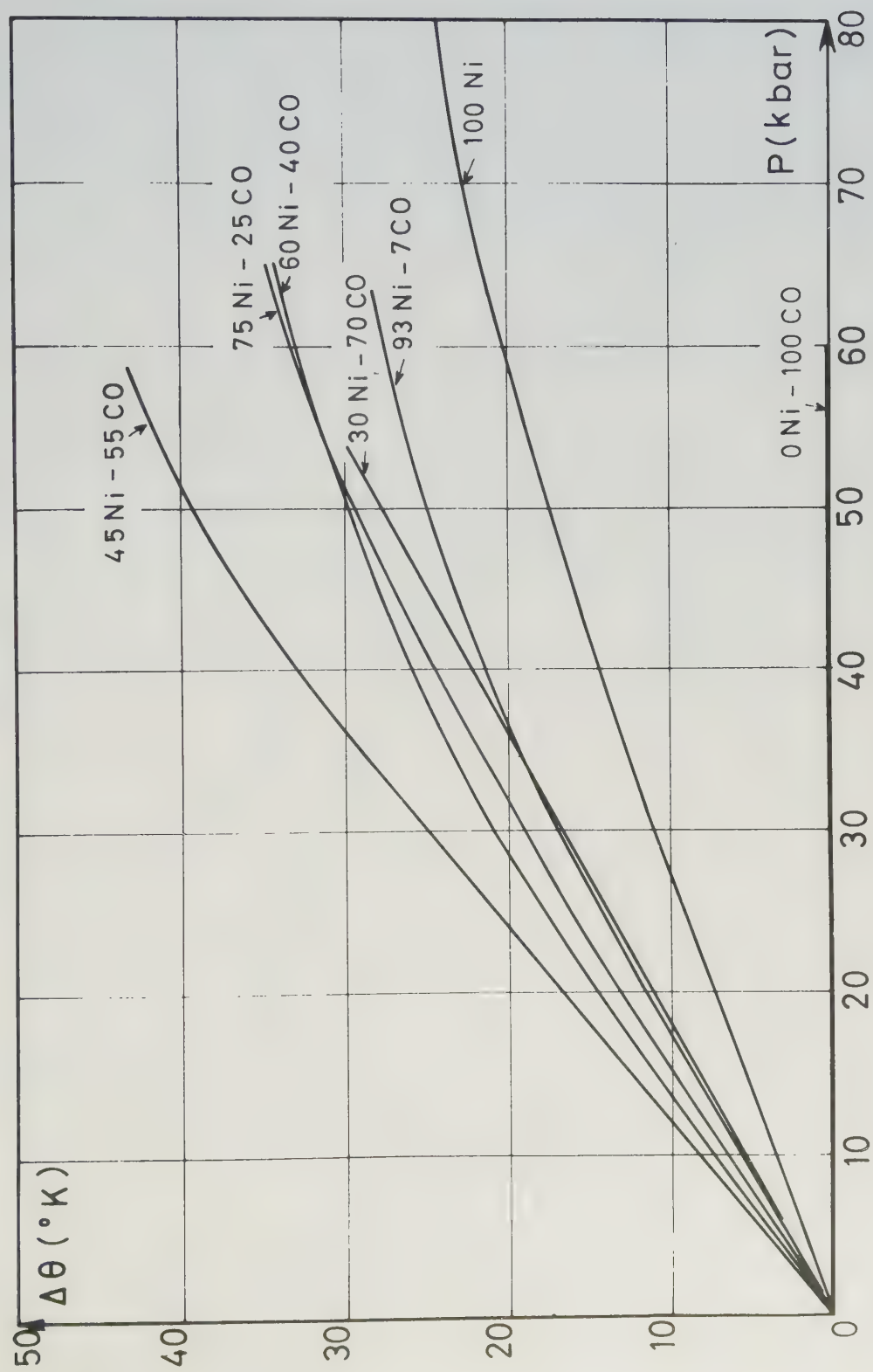


FIGURE 14

Variation de la température de Curie des alliages nickel cobalt sous l'effet de la pression

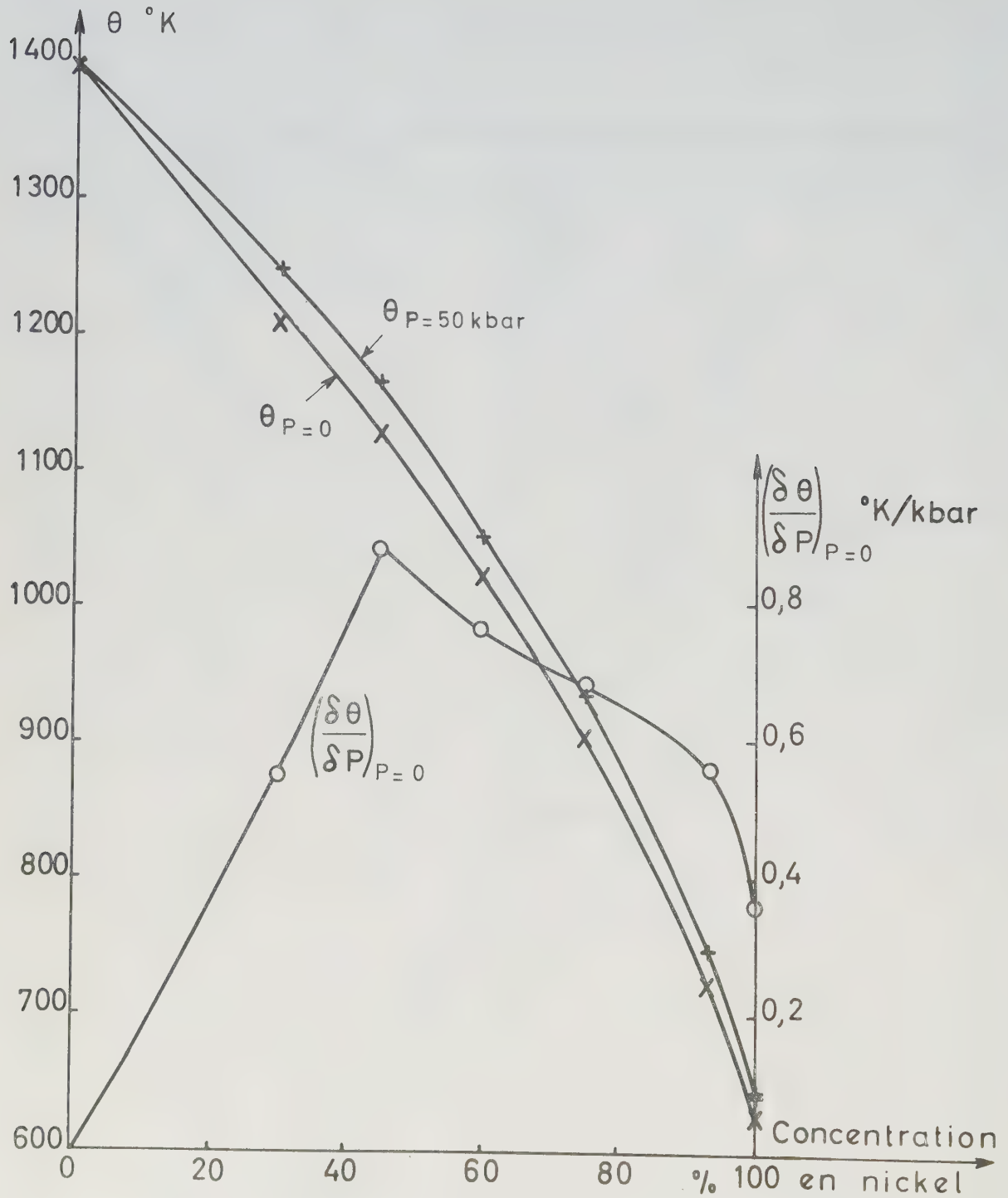


FIGURE 15

Température de Curie à $P = 0$ à $P = 50$ kbar (+)

Pente initiale des variations $\delta\theta/\delta P$ (o) en fonction de la composition pour les alliages de cobalt nickel.

Composition en poids %	Cobalt	30Ni-70Co	45Ni-55Co	60Ni-40Co	75Ni-25Co	93Ni-7Co	nickel pur
θ P = 0 °K	1398	1219	1125	1022	903	723	627
θ P=50kbar	1398	1246.5	1165	1050.5	931.5	747	
$\left(\frac{\delta\theta}{\delta P}\right)$ P=0	0 + 0.05	0.55 + 0.05	0.84 + 0.05	0.76 + 0.05	0.68 + 0.04	0.56 + 0.03	0.36 + 0.02
$\Delta\theta$ à P = 20 kbar		14.1	16.6	14.6	13.2	11.1	7.1
25 kbar		15.2	20.8	17.6	16	13.8	9
30 kbar		17	24.9	20.7	18.8	16.4	10.8
35 kbar		19.7	29	23.5	21.8	18.8	12.7
40 kbar		22.3	32.8	26	24.6	21	14.4
45 kbar		25.5	36.3	28.1	27.1	22.7	15.9
50 kbar		28	39.2	29.9	29.5	24.3	17.4
55 kbar		31	41.7	31.6	31.6	25.8	18.8
60 kbar			43.5	33	33.3	27.1	20.2

TABLEAU V

Alliages de Co-Ni - Variation de la température de Curie sous l'effet de la pression.

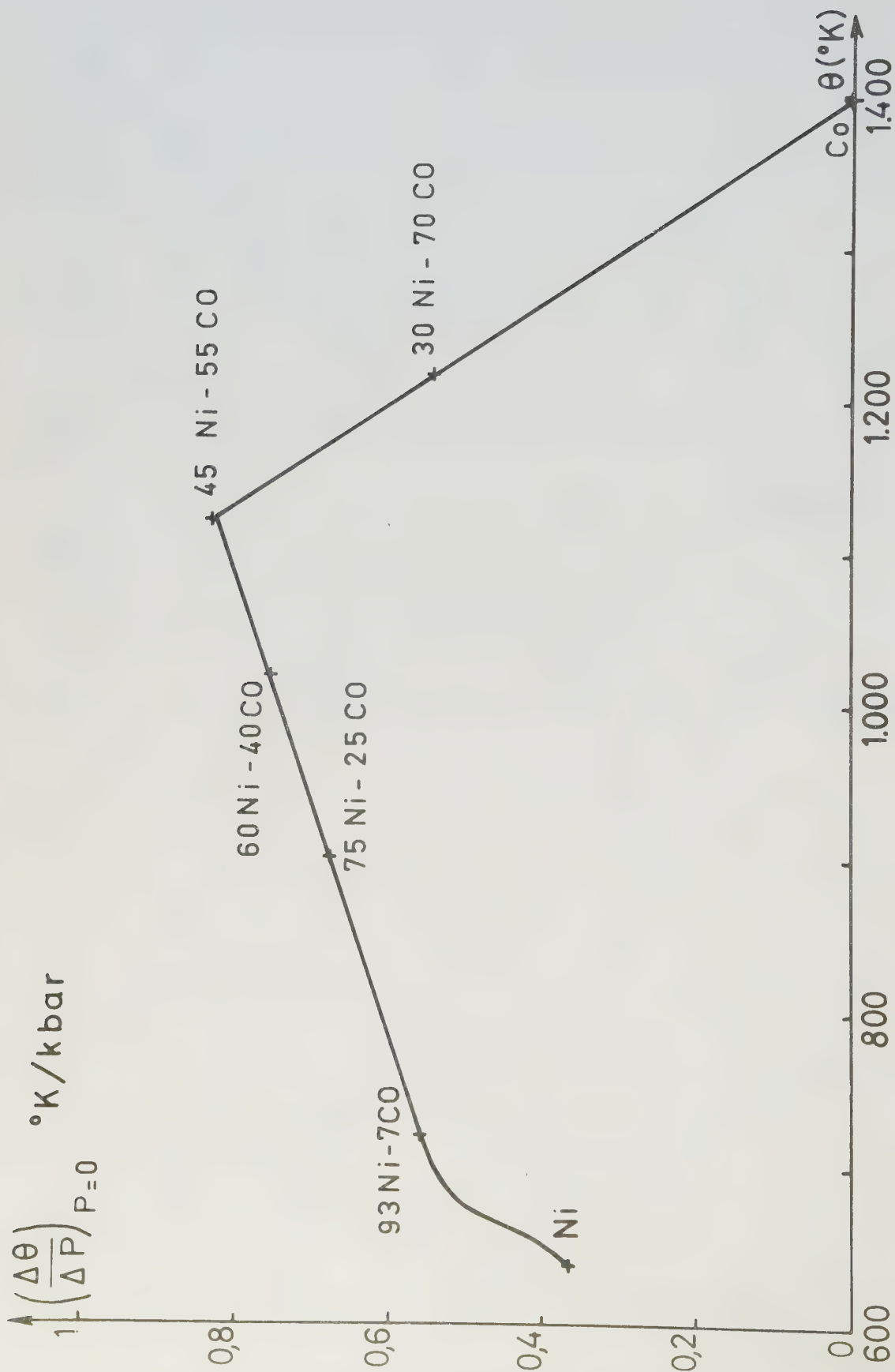


FIGURE 16

Pente initiale $(\frac{\delta\theta}{\delta P})_{P=0}$ des alliages cobalt nickel en fonction de θ ,
température de Curie.

frontières des deux transitions a été avancé, la pression correspondante étant estimée par extrapolation à 56 kbar pour l'alliage Fe 0,47 Rh 0,53. Par ailleurs, les phénomènes observés dans ce domaine ont été expliqués à l'aide de la théorie par inversion d'échange (23). Il était intéressant d'examiner le comportement effectif de cet alliage dans un plus grand domaine de pression, afin de vérifier éventuellement les hypothèses faites ci-dessus. C'est pourquoi en utilisant l'appareillage décrit précédemment, et la méthode du microtransformateur, nous avons déterminé les deux frontières de phases de l'alliage considéré jusqu'à une pression supérieure à 60 kbar. Nous avons observé (24) que ces frontières présentent une forte courbure et que leur point d'intersection paraît être rejeté vers des pressions dépassant 80 kbar (figure 17). En effet, à l'origine la pente de la transformation AF-F est de $5,3^{\circ}\text{K/kbar}$ et celle de la transition F-P (point de Curie) est de $-1,04^{\circ}\text{K/kbar}$, tandis qu'à 60 kbar ces pentes ne sont plus respectivement que de 1,2 et $-0,4^{\circ}\text{K/kbar}$. Pour examiner de façon commode ce qui se passe au voisinage du point triple éventuel, nous avons étudié l'alliage Fe 0,50 - Rh 0,46 - Ir 0,04 dont le domaine de stabilité de la phase ferromagnétique est à pression ordinaire plus réduit que celui de l'alliage précédent. En utilisant successivement la méthode du microtransformateur (perméabilité magnétique) et l'analyse thermique différentielle, nous avons pu mettre en évidence dans ce cas le point de rencontre des deux frontières de phases. Ce point est situé à 31,3 kbar - 600°K (figure 18). Une caractéristique essentielle des phénomènes observés est que la transformation antiferro-paramagnétique, nommée généralement point de Néel, située au-delà du point triple est détectable par analyse thermique différentielle, (figure 13, chapitre II), alors que, comme on doit s'y attendre, le point de Curie ne l'est pas. Cela signi-

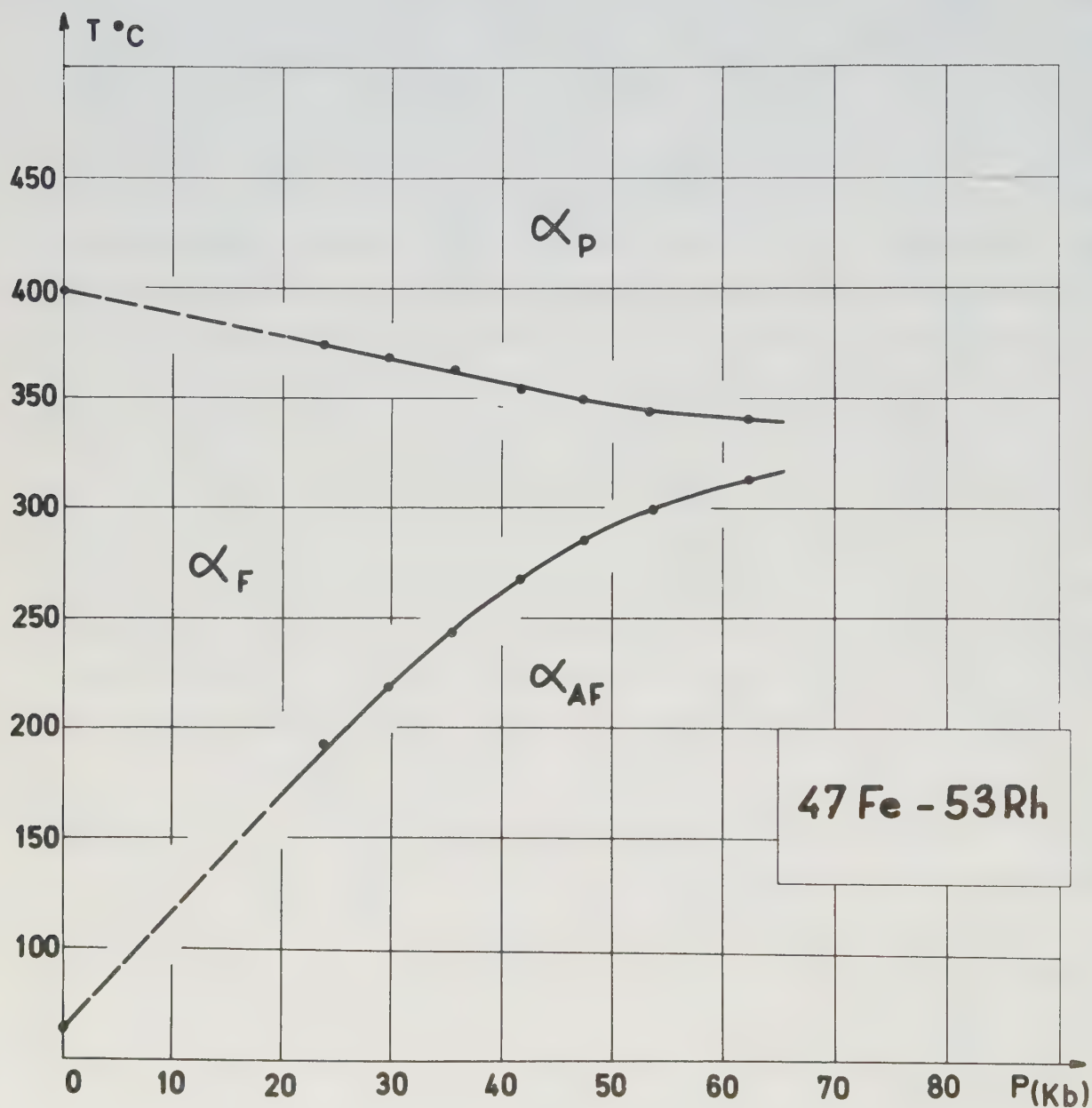


FIGURE 17

Points de transition magnétique de l'alliage Fe 0,47 Rh 0,53
en fonction de la pression

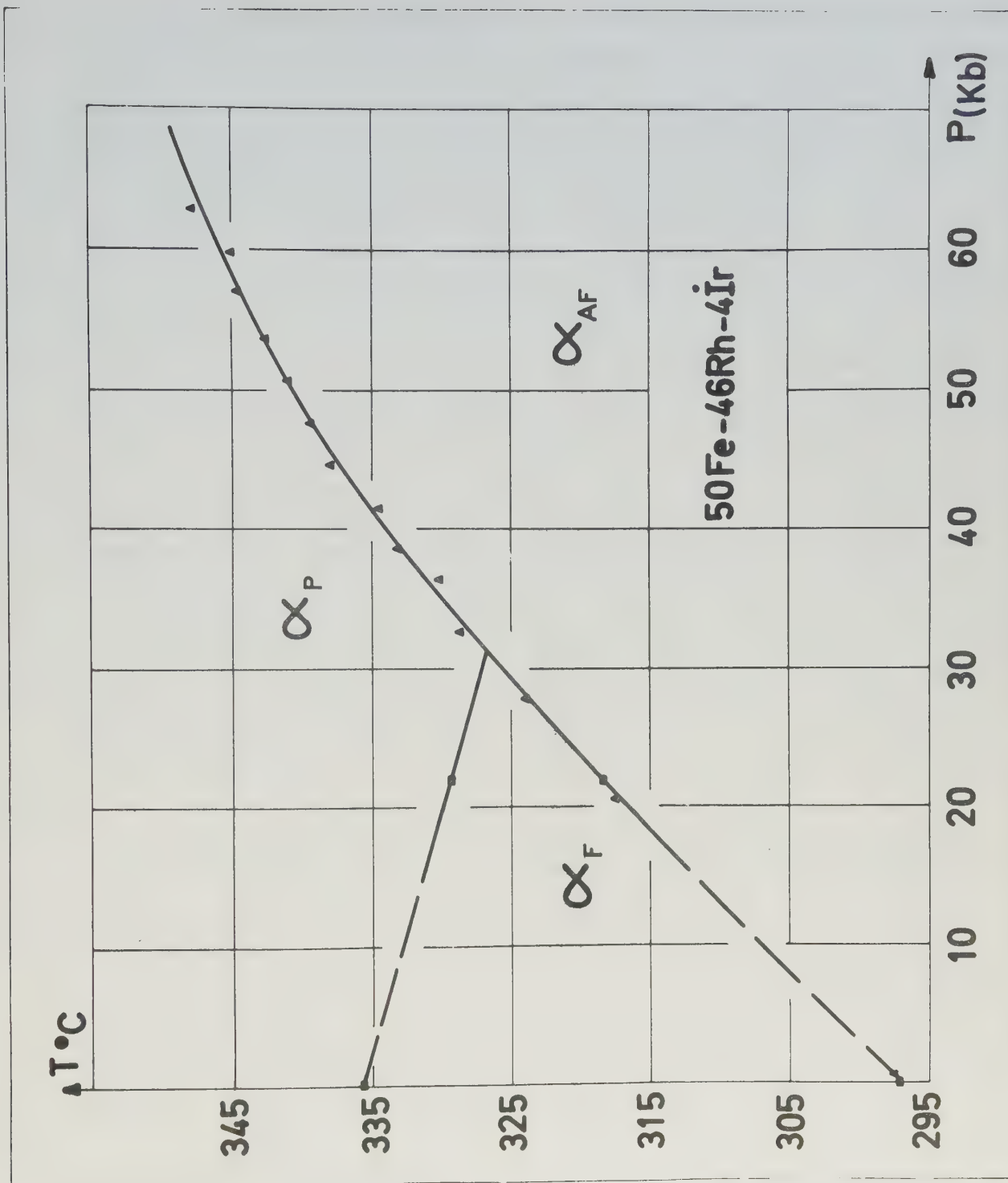


FIGURE 18

Diagramme de phases d'un alliage fer-rhodium

■ mesure magnétique

TABLEAU VI

Transitions magnétiques dans les alliages de fer-rhodium
sous très hautes pressions.

Alliage	Fe 0,47 Rh 0,53	Fe 0,50 Rh 0,46 Ir 0,04
	transition AF - F ou AF - P	transition F - P
T_c °K $P = 0$	340 (67°C)	670 (397°C)
ΔT_c pour (°K)		
P 20 kbar	107	- 21
25 kbar	132	- 26
30 kbar	137	- 31
35 kbar	180	- 36
40 kbar	199	- 42
45 kbar	215	- 46
50 kbar	230	- 52
55 kbar	240	- 56
60 kbar	247	- 58
$\left(\frac{\delta T_c}{\delta P}\right)_{P=0}$ °K/kbar	5,3	- 1,04
Point de rencontre	82 kbar 600°K (extrapolé)	31,3 kbar 600°K

fié que cette transformation possède une chaleur latente non nulle, qu'elle est donc du premier ordre et qu'elle s'accompagne également d'une variation de volume si la pente dT/dP n'est pas nulle. On remarque sur la figure 18 que la frontière $\alpha_{AF} \rightarrow \alpha_F$ ou α_P ne présente aucun point anguleux, comme dans le cas du fer ($Fe\alpha \rightarrow Fe\gamma$) parce que la transformation $\alpha_F - \alpha_P$ est du second ordre, sans variation de volume ni chaleur latente. Peu avant le point "triple", les pentes des frontières sont approximativement les mêmes que celles trouvées dans le cas de l'alliage précédent vers 60 kbar. On obtient en effet ici 0,9 et -0,3°K/kbar au lieu de 1,2 et -0,4°K/kbar pour l'alliage Fe 0,47 Rh 0,53. Les résultats semblent confirmer par analogie l'existence d'un point "triple" au voisinage de 82 kbar et 600°K dans le diagramme de phases de l'alliage Fe 0,47 - Rh 0,53 (figure 17). La température des points triples est approximativement la même dans les deux cas : la pression du point de rencontre des deux frontières semble dépendre beaucoup de la composition alors que sa température varie peu.

VII - VARIATION DE LA TEMPERATURE DE CURIE DU DIOXYDE DE CHROME SOUS TRES HAUTES PRESSIONS.

Le dioxyde de chrome CrO_2 est un corps de structure rutile ($a = 4,421 \text{ \AA}$, $c = 2,916 \text{ \AA}$) qui est ferromagnétique et dont la température de Curie est peu élevée (390°K). Les expériences ont été effectuées avec de l'oxyde se présentant sous la forme d'une poudre qui a été placée dans une petite capsule toroïdale de platine dont l'épaisseur de parois est très faible, de 0,05 à 0,08 mm. Nous avons observé que le point de Curie diminue sous l'effet de la pression, au rythme de -0,16°K/kbar. Il n'a pas été possible de poursuivre les expériences au delà de 40 kbar,

même en utilisant un milieu transmetteur de pression liquide (25) car la perméabilité de CrO_2 décroît rapidement sous pression, et l'étalement du signal augmente.

Au cours de nos expériences, nous avons évidemment pris soin de toujours rester dans la région de stabilité de l'oxyde ; pour celà, nous nous sommes référés à son diagramme de décomposition qui est connu (26).

VIII - UTILISATION DES TRANSFORMATIONS DE PHASES DU SECOND ORDRE POUR L'ETALONNAGE DES APPAREILS HAUTE PRESSION

La mesure directe des pressions au-delà de 20 kbar n'est possible que dans des appareils à piston cylindrique pour lesquels la relation $P = \frac{\text{force appliquée}}{\text{surface du piston}}$ est en principe valable. Cependant, même dans ces appareils, la mesure de la pression est peu précise quand un milieu transmetteur de pression solide entoure l'échantillon car il est alors impossible de déterminer l'influence des forces de frottement par des expériences à pression croissante et décroissante. Ceci résulte du fait que le frottement qui provient du milieu transmetteur de pression n'est pas symétrique (27). Il est alors nécessaire, dans ces appareils comme dans les appareils à joints compressibles, d'étalonner la pression. On peut le faire soit d'une manière continue en mesurant in situ le paramètre cristallin d'un corps étalon par diffraction des rayons X, soit en repérant des transitions polymorphiques du premier ordre. Cette dernière façon de procéder est la plus commune et la plus fréquemment employée et c'est précisément celle que nous avons utilisée dans la majeure partie de ce travail (chapitre II). On observe en général, à la température ambiante, la discontinuité

de la résistance électrique de certains métaux tels que le bismuth, le thallium, le césium, le baryum, le fer, le plomb, l'étain... La mesure directe des pressions de transition de ces éléments est effectuée dans des appareils à piston cylindrique, le métal étalon remplit alors complètement le volume interne du cylindre, sans interposition d'un milieu transmetteur de pression. Ceci n'a été réalisé que pour les quatre premiers éléments cités jusqu'à 60 kbar environ.

L'utilisation des transitions du premier ordre comme points fixes offre cependant les inconvénients suivants :

a) La contraction soudaine du volume du corps étalon au moment de la transition ne peut être compensée instantanément par le fluage du matériau qui l'entoure à cause de sa résistance au cisaillement non nulle. Cet effet de "cavitation" bien connu des utilisateurs, produit un étalement des transitions qui rend leur localisation imprécise. Cet effet peut produire un déplacement apparent des transitions si la cellule d'étalonnage contient plusieurs corps étalons ou si un corps étalon possède plusieurs transitions successives (bismuth par exemple, ou baryum).

b) Ces transitions possèdent un domaine d'hystérésis qui dépend des processus de nucléation des différentes phases et de paramètres divers (forme, pureté d'échantillon, cisaillements). Ce domaine d'hystérésis n'est pas négligeable comme l'indiquent les valeurs suivantes (28) qui ont été obtenues à température ambiante par diffraction des rayons X dans une cellule haute pression à milieu compresseur solide contenant un étalon interne.

corps étalon	pression de transition kbar	hystérésis kbar
Bi I-II	25,4	2,8 à 5,3
Tl II-III	36,7	1,6
Ba I-II	55	2,6
Bi III-V	77	3,8

Tableau VII
Hystérésis des transitions.

Cette valeur de l'hystérésis doit être prise en considération, même si en milieu solide la transition à pression croissante débute au voisinage de la pression d'équilibre comme on l'a montré récemment (29) ; on doit en tenir compte lors des étalonnages en prenant la moyenne des résultats à poussée croissante et décroissante dans les appareils à piston cylindrique.

Les inconvénients expérimentaux pour l'utilisation des transformations des phases du premier ordre sont éliminés si l'on emploie des transformations du second ordre. En effet, ces dernières s'effectuent sans discontinuité de volume et en principe sans hystérésis.

Ces transformations ont été jusqu'à maintenant peu étudiées sous haute pression, car les deux méthodes les plus employées, mesures des discontinuités de volume ou de résistivité électrique sont mal adaptées à leur étude. Cependant, l'examen de leurs possibilités d'utilisation comme étalons secondaires de pression serait des plus profitables. Elles paraissent à première vue, être très différentes selon le type de transformation considéré

- Les transformations ordre-désordre dans les alliages binaires (un exemple type est Au Cu_3) présentent l'inconvénient de s'effectuer très lentement.
- Les transformations à l'état supraconducteur, sans champ magnétique appliqué, qui ont lieu à basse température, seraient d'un emploi limité.
- Les points de Curie des corps ferromagnétiques ou ferroélectriques, les points de Néel des corps antiferromagnétiques paraissent être les plus prometteurs.

Nos résultats concernant les variations des points de Curie des corps ferromagnétiques conduisent à formuler les remarques suivantes :

- dans la plupart des cas, le déplacement du point de Curie sous l'effet de la pression est faible, et son utilisation comme jauge demanderait un contrôle rigoureux de la température. Mais inversement, par un choix adéquat du métal ou de l'alliage, on pourrait étalonner un appareil à une température quelconque.

- les transitions les plus marquées ont lieu pour les métaux purs, mais malheureusement les points de Curie du fer et du cobalt ne varient pratiquement pas ; d'ailleurs, la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ du fer exclue son emploi au delà de 17 kbar. Le nickel est donc le seul métal pur ferromagnétique utilisable.

- l'utilisation des alliages des métaux de transition 3d semble possible, malgré la présence d'un petit domaine d'hystérésis. En effet, nous pensons que celui-ci disparaîtrait après un recuit thermique prolongé. Par ailleurs, la pente des variations est souvent plus élevée que celle du nickel.

Il faut exclure l'utilisation des métaux des terres rares (29) car il existe des transformations du premier ordre et on note également la présence d'états métastables.

Pour notre part, nous avons utilisé dans la suite de nos travaux, le point de Curie du nickel pour déterminer la courbe d'étalonnage (figure 19) de notre appareil du type belt, dans la région 0 - 25 kbar, où il n'y a pas de corps étalon d'emploi commode. La courbe obtenue est caractéristique des appareils à joints compressibles, et nous a confirmé l'estimation de la pression dans la région 0 - 25 kbar que nous avons faite antérieurement.

Ce paragraphe constitue le résumé d'une communication (31) présentée au "Symposium on the accurate characterization of the high pressure environment" à Gaithersburg (U.S.A.) en Octobre 1968.

A l'issue de ce Symposium, l'utilisation des transformations de phases du second ordre a été effectivement retenue comme un moyen d'étalonner des appareils haute pression.

L'étude des métaux et alliages semble montrer que la valeur de la pente initiale dépend de différents mécanismes selon la composition. Il semble également qu'il existe de nombreux cas où la température de Curie passe par un maximum, même si celui-ci n'a pas été déterminé directement dans la plupart des cas, le domaine de pression n'étant pas assez étendu. Celà rappelle la situation qui existait quelques années auparavant en ce qui concerne les maxima des courbes de fusion dont l'existence avait été longtemps contestée. Nous avons également observé la rencontre d'une transition du premier et second ordre (fer, alliage fer-rhodium).

L'ensemble de tous les résultats expérimentaux obtenus permet d'espérer que leur interprétation, suscitée peut être directement par ceux-ci, va aider à mieux comprendre les interactions d'échange dans les métaux de transition 3d où le ferromagnétisme est encore mal connu.

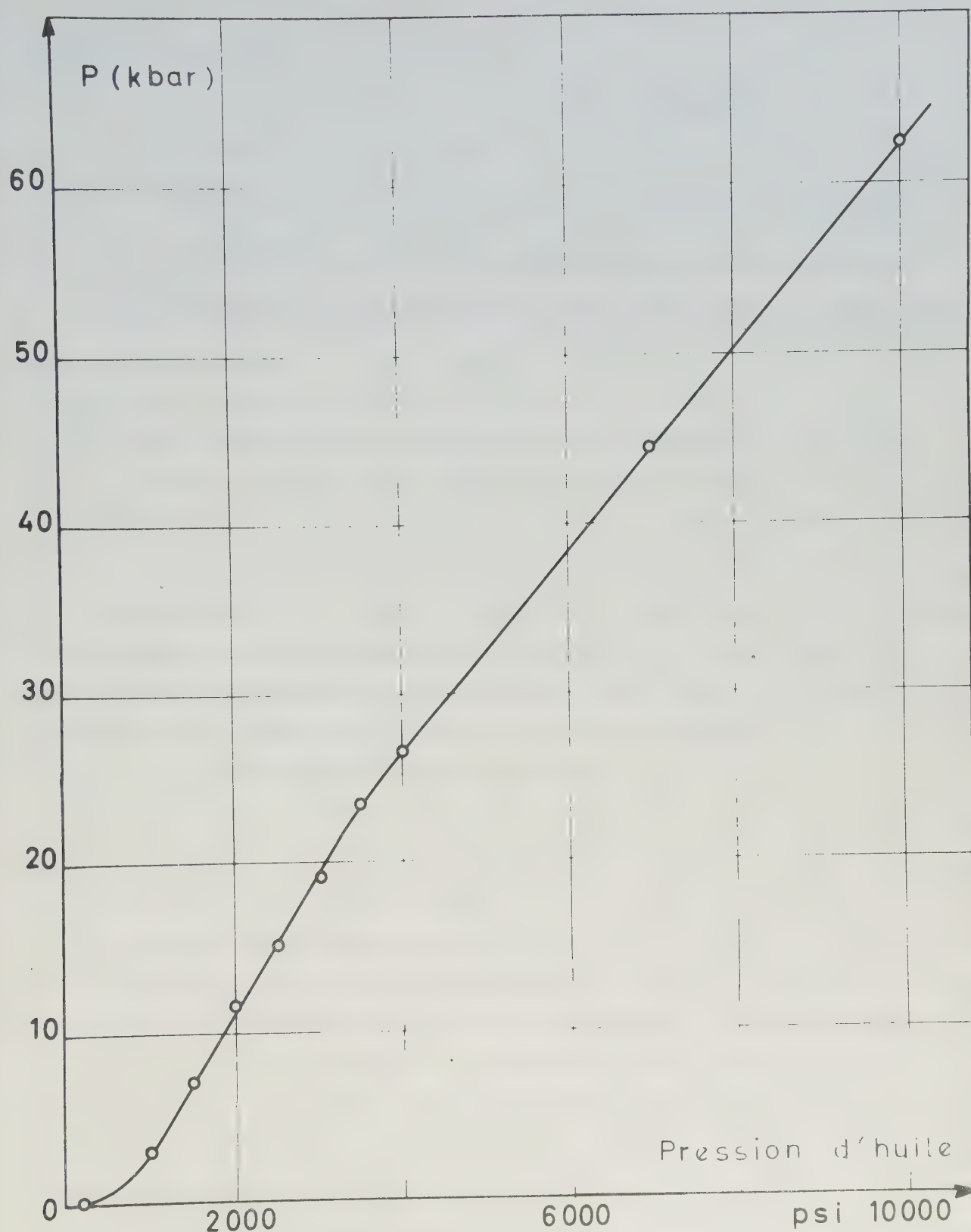


FIGURE 19

CHAPITRE III

VARIATIONS DES TEMPERATURES DE TRANSITION MAGNETIQUE

SOUS L'EFFET DE TRES HAUTES PRESSIONS - RESULTATS

THEORIQUES - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Une fois les variations des températures de Curie sous l'effet de la pression déterminées expérimentalement, il est nécessaire de relier ces variations à celles d'autres grandeurs, comme l'aimantation, la magnétostriction, la dilatation, la compressibilité par exemple. Ce sont les lois de la thermodynamique qui permettent de procéder à ces comparaisons, en établissant des relations entre les différentes grandeurs mesurables. Il est tout aussi souhaitable de tenter de déterminer directement par le calcul, les variations de la température de Curie. Il est alors nécessaire de partir des principes de base de la mécanique quantique, puisque, comme nous l'avons vu dans un modèle simplifié, l'intégrale d'échange ou la température de Curie sont des grandeurs qui proviennent de phénomènes purement quantiques. Nous exposerons la théorie qui permet dans le cas du nickel, de calculer l'effet de la pression sur le point de Curie. Nous examinerons quelle est sa validité dans le cas des alliages de cobalt-nickel, et des alliages de fer-nickel, et nous verrons que pour ceux-ci, quand la teneur relative en fer est élevée, l'hypothèse de l'existence de deux états de l'atome de fer permet de rendre compte des résultats expérimentaux. Enfin, l'application de la théorie d'inversion d'échange sera discutée pour les alliages de fer-rhodium.

I - THERMODYNAMIQUE

Il est possible de procéder de différentes façons. On considère en premier lieu, que le point de Curie correspond simplement à une transformation de phases du second ordre. Les relations que l'on obtient entre les variations de différentes grandeurs au passage de la transition sont très générales, et sont valables dans beaucoup de cas. On peut aussi développer le potentiel thermodynamique au voisinage de la transition, et moyennant quelques hypothèses, on obtient des relations plus précises, qui comprennent trois paramètres. Ces trois paramètres, quand ils sont connus ne le sont qu'à la pression ordinaire. On ne peut alors déterminer les variations cherchées que dans un faible intervalle de pression ; ceci est valable d'une façon générale pour toutes les applications thermodynamiques. Il est également possible de particulariser davantage le traitement en se servant du modèle du champ moléculaire, ce qui permet d'exprimer les trois paramètres dont il vient être question en fonction d'un seul, qui n'est autre que la variation de la température de Curie avec le volume. Ce modèle ne sera qu'ébauché ici, car ses limitations sont plus grandes que celles du précédent ; par contre, on utilisera le modèle du champ moléculaire sous une forme qui tienne compte de la variation de l'aimantation à saturation absolue, en fonction de la pression.

L'accord entre les différents résultats obtenus à l'aide des relations fournies par la thermodynamique n'est très souvent qu'approximatif ; ceci ne doit pas surprendre, car il s'agit, en général, de déterminer de faibles variations, souvent mal définies entre des grandeurs difficiles à mesurer au voisinage de la température de Curie, qui est souvent élevée. De plus, les impuretés, le traitement thermique, peuvent avoir une grande influence sur

certaines quantités. On doit donc s'attendre à ce que la thermodynamique donne, le plus souvent, une description plus qualitative que quantitative des phénomènes en jeu.

Considérons un gramme de matière soumis à une pression P , une température T , un champ magnétique H ; désignons par V son volume, σ son aimantation, U l'énergie interne, et S l'entropie ; l'état thermodynamique de ce corps est défini par la fonction de Gibbs, appelée potentiel thermodynamique

$$G = U - T S + P V - F \sigma \quad (1)$$

les variables indépendantes sont T , P , H , et on a :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,H} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{T,H} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,P} = -\sigma \quad (2)$$

Dans une transformation élémentaire réversible, la différentielle dG se réduit à l'expression $dG = -SdT + VdP - \sigma dH$ d'où l'on déduit :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial P}\right)_{H,T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{P,T} \quad (3)$$

Cette relation est importante, car elle indique que la variation d'aimantation produite par la pression, à champ et température constants, est égale à la variation de volume, changée de signe, produite par l'application d'un champ magnétique à pression et température constantes ; ceci est tout à fait indépendant du mécanisme d'aimantation ; tous les termes sont mesurables expérimentalement, et cette relation a déjà été vérifiée à la pression ordinaire dans un grand nombre de cas.

1°) Thermodynamique des points de transition.

Considérons un système présentant un changement de phases lorsqu'il est soumis à une température θ , une pression P_θ un champ magnétique H_θ . On repèrera les deux phases par les indices A et B.

Au moment de la transition, les potentiels thermodynamiques des deux phases sont égaux, mais on distingue en général, deux cas, suivant que les dérivées premières du potentiel thermodynamique subissent ou non une discontinuité par rapport à la température, la pression et le champ magnétique.

Lorsqu'il y a discontinuité de ces dérivées premières, on dit que la transformation de phases est du premier ordre. Dans ce cas, il apparaît à la transition, une chaleur latente de transformation L , qui correspond à la discontinuité de l'entropie ; il apparaît également une discontinuité du volume et une discontinuité de l'aimantation. Dans le cas des transformations de second ordre, les dérivées premières sont continues, mais non les dérivées secondes : il y a variation brusque de la chaleur spécifique C_p , du coefficient de dilatation thermique α , de la compressibilité K .

a) Transformations de phases du premier ordre :

A la transition, les deux potentiels thermodynamiques sont égaux $G_A = G_B$; considérons un deuxième état d'équilibre très proche du précédent, en donnant des accroissements ΔT , ΔP , ΔH en ce point, les potentiels thermodynamiques des deux phases sont encore égaux : il en résulte que leurs variations sont égales, cette dernière condition conduit aux trois relations :

à champ magnétique constant :
$$\frac{\partial \theta}{\partial P_\theta} = \frac{V_B - V_A}{S_B - S_A} = \frac{V_B - V_A}{L} \theta \quad (4)$$

C'est la relation de Clapeyron.

à pression constante
$$\frac{\partial \theta}{\partial H_\theta} = - \frac{\sigma_B - \sigma_A}{S_B - S_A} = - \frac{\sigma_B - \sigma_A}{L} \theta \quad (5)$$

à température constante
$$\frac{\partial P_\theta}{\partial H_\theta} = \frac{\sigma_B - \sigma_A}{V_B - V_A} \quad (6)$$

Nous utiliserons ces relations lors de l'étude de l'influence de la pression sur la transition ferro-antiferromagnétique dans les alliages de fer et rhodium.

b) Transformations de phases du second ordre :

On considère, en général, que le point de Curie correspond à une transformation de phases du second ordre.

Une généralisation du raisonnement indiqué ci-dessus, conduit aux relations suivantes entre la température de transition θ , la pression P_θ et le champ magnétique H_θ .

A champ magnétique constant :

$$\frac{\partial \theta}{\partial P_\theta} = \theta V \frac{\alpha_A - \alpha_B}{C_{PA} - C_{PB}} = \frac{K_A - K_B}{\alpha_A - \alpha_B} = - \frac{\left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial P}\right)_{T,H} - \left(\frac{\partial \sigma_B}{\partial P}\right)_{T,H}}{\left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial T}\right)_{P,H} - \left(\frac{\partial \sigma_B}{\partial T}\right)_{P,H}} \quad (7)$$

A pression constante :

$$\frac{\partial \theta}{\partial H_\theta} = \frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial P}\right)_{H,T} - \left(\frac{\partial \sigma_B}{\partial P}\right)_{H,T}}{\alpha_A - \alpha_B} = T \frac{\left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial T}\right)_{P,H} - \left(\frac{\partial \sigma_B}{\partial T}\right)_{P,H}}{C_{PA} - C_{PB}} = - \frac{\left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial H}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial \sigma_B}{\partial H}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial T}\right)_{P,H} - \left(\frac{\partial \sigma_B}{\partial T}\right)_{P,H}} \quad (8)$$

A température constante :

$$\frac{\partial P_\theta}{\partial H_\theta} = - \frac{\left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial H}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial \sigma_B}{\partial H}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial P}\right)_{H,T} - \left(\frac{\partial \sigma_B}{\partial P}\right)_{H,T}} = - \frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial P}\right)_{H,T} - \left(\frac{\partial \sigma_B}{\partial P}\right)_{H,T}}{K_A - K_B} = \frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial T}\right)_{P,H} - \left(\frac{\partial \sigma_B}{\partial T}\right)_{P,H}}{\alpha_A - \alpha_B} \quad (9)$$

Dans ces relations, α désigne le coefficient de dilatation thermique $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,H}$, K désigne la compressibilité

$$K \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,H}$$

Comme nous l'avons signalé, l'application de toutes ces relations se heurte fréquemment à certaines difficultés ; il est par exemple difficile de définir et mesurer au voisinage du point de transition, les discontinuités de la chaleur spécifique, de la compressibilité... ; quelquefois, les variations correspondantes présentent plutôt des maxima anguleux que des discontinuités franches ; dans d'autres cas, la discontinuité

de la chaleur spécifique semble infinie, la transition apparaît comme étant de seconde espèce, du type λ , et il est impossible d'utiliser les relations précédentes. On montre alors que (1)

$$C_P = T V \alpha \left(\frac{dP}{dT} \right)_\lambda + C_0 \quad \alpha = \kappa \left(\frac{dP}{dT} \right)_\lambda + \alpha_0 \quad 10$$

$C_0 = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_\lambda$ et $\alpha_0 = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_\lambda$ sont dans ces relations des quantités que l'on considère comme des constantes. On remarque que l'on peut écrire

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_\lambda = T V \frac{\alpha'_A - \alpha'_B}{C_{PA'} - C_{PB'}} \quad 11$$

$\alpha'_A - \alpha'_B$, $C_{PA'} - C_{PB'}$ représentent respectivement la différence entre les valeurs du coefficient de dilatation et de la chaleur spécifique de la substance pour des températures T_A' , T_B' proches l'une de l'autre, et situées du même côté, non abrupt de la transition.

2°) Potentiel thermodynamique d'un corps ferromagnétique au voisinage du point de Curie.

Le point de Curie d'un corps ferromagnétique, correspond à une transformation de phases qui ne s'effectue pas d'un seul coup, mais au contraire, progressivement, et d'une façon continue. Il est possible, à tout instant, de caractériser l'état du cristal, par un paramètre d'ordre macroscopique η , défini de façon telle qu'il soit nul dans la phase non ordonnée, et compris entre 0 et 1 dans la phase ordonnée, la température de Curie étant celle à laquelle le paramètre d'ordre devient nul, à la condition que le champ magnétique soit nul. La notion d'ordre ou de symétrie n'est pas obligatoirement liée à la disposition des atomes dans le réseau. Dans le cas des corps ferromagnétiques,

cette notion concerne la disposition des moments magnétiques élémentaires. On effectue alors le développement du potentiel thermodynamique en puissance de η au voisinage du point de Curie.

$$\phi(P, T, \eta) = \phi_0 + \alpha\eta + \beta\eta^2 + \gamma\eta^3 + \delta\eta^4 + \dots \quad 12$$

ϕ_0 est la valeur du potentiel thermodynamique quand η est nul ; les coefficients $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ peuvent être fonction de la pression P et de la température T .

Il est indispensable de souligner qu'il n'est pas évident à l'avance que l'on puisse effectuer un tel développement. Du point de vue mathématique, le point de transition du second ordre, est un point singulier sur la courbe du potentiel thermodynamique, (2) ce qui n'est pas le cas pour un point de transition de premier ordre. Le développement ne pourra être poussé à un ordre arbitraire, et nous supposons que la présence d'une singularité n'influe pas sur les termes du développement.

La symétrie du cristal n'augmente que lorsque le paramètre d'ordre est exactement égal à zéro. Dans la phase où le degré de symétrie est le plus élevé, la valeur $\eta = 0$ doit correspondre à un minimum du potentiel thermodynamique, pour cela, il est indispensable que le coefficient β soit positif.

Dans la phase où le degré de symétrie est le moins élevé, les valeurs η différentes de zéro ne correspondent à un état stable que si le coefficient β est négatif. A la transition on a donc nécessairement $\beta_0 = 0$. On peut montrer également que les divers coefficients doivent remplir certaines conditions

- le coefficient α est identiquement nul ;
- s'il n'existe qu'un seul point de transition défini par T_c et P_c , alors le coefficient $\gamma(P, T)$ n'est pas identiquement nul ; il l'est, s'il existe une

ligne de points de transition $P_c = F(T_c)$ ce que nous supposerons toujours par la suite.

- les coefficients des puissances impaires du paramètre d'ordre sont nuls ;
- le signe du coefficient $\delta(P, T)$ indique la nature de la transformation de phases (il suffit de représenter la courbe du potentiel thermodynamique en fonction de η pour s'en rendre compte) δ positif correspond à une transformation du second ordre, δ négatif à une transformation du premier ordre. Le point où δ s'annule est dénommé point critique des transformations de phases du second ordre. Il est possible de passer continuellement d'une transformation du premier ordre à une transformation du deuxième ordre.

Dans le cas où δ est positif, il n'y a pas de phénomène d'hystérésis possible, chacune des phases ne peut exister de l'autre côté du point de transition ; on ne considère évidemment pas le temps d'établissement de la distribution d'équilibre des atomes qui peut être important dans les cristaux solides. Au contraire, si δ est négatif, chacune des phases peut exister de part et d'autre de la transition ; il y a apparition d'un domaine d'hystérésis.

Ecrivons maintenant l'expression du potentiel thermodynamique pour un corps ferromagnétique placé dans un champ magnétique extérieur H . Au voisinage de la température de Curie, l'anisotropie magnétique est très faible aussi peut-on se contenter d'écrire des termes isotropes. On effectue donc ce développement uniquement en fonction de la variation, et non de la déformation du volume, ou ce qui est équivalent en terme de la pression

qui produit cette variation de volume. On néglige également les fluctuations et l'ordre à courte distance.

$$G = G_0 + a\eta^2 + b\eta^4 - \eta\sigma_0 H - \frac{\kappa_0 V_0}{2} P^2 + c\eta^2 P \quad 13$$

G_0 est le potentiel thermodynamique de la substance quand η et P sont nuls. η est le paramètre d'ordre.

$$\eta = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\text{aimantation spécifique à } T^\circ K}{\text{aimantation spécifique à } 0^\circ K}$$

- $-\eta\sigma_0 H$ est l'énergie magnétique du corps dans un champ extérieur H .
- $-\frac{\kappa_0 V_0}{2} P^2$ est l'énergie de la compression élastique.
- $c\eta^2 P$ est l'énergie élastique d'échange, associée au changement de l'énergie d'interaction dans le réseau produit par la contrainte P .

a, b, c , sont des paramètres qui peuvent dépendre de la température.

On peut déterminer, à la pression ordinaire, les paramètres a et b , à partir des courbes $H/\sigma = f(\sigma^2)$ relevées à différentes températures, proches de celle du point de Curie. Ces courbes sont en réalité des droites, dès que le champ magnétique est assez intense pour éliminer les effets non réversibles, ce qui se produit pour des valeurs relativement faibles de H quand on est au voisinage du point de Curie. L'intersection de ces droites avec l'axe H/σ donne le paramètre a , et leur pente fournit le paramètre b . Le paramètre c s'obtient à partir des droites représentant la magnétostriction en volume, en fonction du carré de l'aimantation. Malheureusement, on ne possède ces derniers résultats que dans un nombre très limité de cas.

Les paramètres a et b remplissent les conditions suivantes, comme il a été indiqué plus haut

b est positif quelle que soit la température, on supposera par la suite que b est constant $b = b_0$, ce qui n'est pas très exact dès que l'on s'éloigne légèrement du point de Curie. Le paramètre a est nul pour $T = \theta$, positif pour $T > \theta$, négatif pour $T < \theta$, ce qui conduit à poser $a = a_0 \cdot (T - \theta)$ 14

La condition d'équilibre $\partial G / \partial \eta = 0$ fournit deux solutions (on suppose que le champ magnétique est nul, car c'est seulement à cette condition que le point de Curie est défini par la condition $\eta = 0$)

$\eta = 0$ qui correspond à l'état stable au-dessus de la température de Curie. 15

$\eta^2 = -\frac{(2a + 2cP)}{4b}$ qui correspond à l'état stable au-dessous de la température de Curie.

a) Variation de la température de Curie sous l'effet de la pression.

La variation de la température de Curie, à champ magnétique nul, est déterminée par la condition $2a + 2cP = 0$, d'où l'on tire, en tenant compte de 14 :

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta P} = - \frac{c}{a_0} \quad 16$$

Cette relation est importante, elle montre que la variation de la température de Curie est déterminée par deux paramètres seulement, a_0 et c , dont l'un, a_0 , est toujours positif ; la variation est du signe opposé à celui de c . Nous verrons que, lorsque la différence de volume $V_{\text{para}} - V_{\text{ferro}}$ est positive, le paramètre c est négatif, et $\Delta \theta / \Delta P$ est donc alors positif. Ceci est le cas du nickel. Un cas inverse est celui de l'invar.

b) Variation de l'aimantation sous l'effet de la pression $T < \theta$

Plaçons nous légèrement en-dessous de la température de Curie, à champ magnétique extérieur nul ; à partir de l'expression 15 on obtient directement

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta P} \right)_{P=0} = - \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta \theta}{\Delta P} \cdot \frac{1}{T - \theta} \quad 17$$

c) Variation de la susceptibilité paramagnétique et de l'aimantation sous l'effet de la pression $T > \theta$

Considérons la substance soumise à un champ magnétique dans le domaine paramagnétique, là où il n'y a plus d'ordre à courte distance, et non dans la région de transition. Dans ces conditions, l'aimantation spontanée est nulle et le paramètre d'ordre η est petit. En écrivant la condition d'équilibre

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \quad \text{nous obtenons la relation :} \quad X = \frac{\sigma_0^2}{2a_0 + 2cP} \quad 18$$

A la pression ordinaire $X = X_0 = \frac{\sigma_0^2}{2a_0(T-\theta)} = \frac{C}{T-\theta}$; on retrouve ainsi la loi de Curie Weiss bien connue. Nous pouvons maintenant écrire l'expression 18, en tenant compte de 15 sous la forme

$$X = \frac{C'}{P - P_T} \quad 19$$

P_T est justement la pression de transition à la température T .

Dans cette relation : $C' = -c \left[\frac{\Delta \theta}{\Delta P} \right]^{-1} \quad P_T = T \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \left[\frac{\Delta \theta}{\Delta P} \right]^{-1} \quad 20$

Quand la température est constante, P_T l'est aussi. Nous obtenons ainsi, en fonction de la pression, une nouvelle loi qui est similaire à celle de Curie Weiss.

Cette relation n'a pu être vérifiée expérimentalement dans le cas des corps ferromagnétiques, par manque de données expérimentales nécessaires.

Par contre, dans le cas des corps ferroélectriques pour lesquels le développement formel du potentiel thermodynamique est identique, nous avons pu vérifier que cette loi représente bien les variations observées de la constante diélectrique. Par exemple, dans le cas de la transition basse du sel de Rochelle, nous avons déterminé, à partir des données de (Samara (3)) $C' = 304$ kbar, $P_T = 10,2$ kbar, alors que les valeurs proposées sont 396 et 10,5 kbar respectivement ; cette loi avait dans ce cas, été donnée de façon purement empirique, sans justification aucune. On voit que l'accord est très satisfaisant.

d) Variations du coefficient de dilatation thermique, de la compressibilité, et de la chaleur spécifique au voisinage du point de Curie.

Supposons que le champ magnétique extérieur soit nul. A l'équilibre on a, d'après la relation 15, $\eta^2 = -\frac{2a + 2cP}{4b}$. Posons $V = V_0 + \Delta V$, V_0 est le volume quand η et P sont nuls ;

$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T$; la variation relative de volume d'après 13 est :

$$\omega = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1}{V_0} \left(-K \cdot V_0 \cdot P + c \eta^2 \right) \quad 21$$

Le coefficient de dilatation thermique est défini par $\alpha = (\partial \omega / \partial T)_P$; en négligeant la variation de la compressibilité avec la température, on obtient :

$$\text{pour } T < \theta \quad \alpha = \alpha_0 - \frac{c a_0}{2bV_0} = \alpha_0 + \frac{\Delta \theta}{\Delta P} \cdot \frac{a_0^2}{2bV_0}$$

$$\text{avec pour } T > \theta \quad \alpha = \alpha_0$$

A la température de Curie, le coefficient de dilatation présente une discontinuité

$$\Delta \alpha = \frac{a_0^2}{2bV_0} \cdot \frac{\Delta \theta}{\Delta P} \quad \equiv \alpha_{\text{ferro}} - \alpha_{\text{para}} \quad 22$$

Cette discontinuité a le même signe que la variation de la température de Curie sous l'effet de la pression. Pour le nickel, cette discontinuité est positive, c'est à dire que le coefficient de dilatation de la phase paramagnétique est inférieur à celui de la phase ferromagnétique. Cette relation montre aussi l'effet invar pour lequel la variation $\Delta\theta/\Delta P$ est négative, et le coefficient de dilatation de la phase ferromagnétique est alors plus faible que celui de la phase paramagnétique ; de plus, dans ce cas $\Delta\theta/\Delta P$ est grand, et peut, en partie, contrebalancer la partie α_0 due au réseau cristallin.

La compressibilité est définie par la relation

$$K = - \left(\frac{\partial w}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V_0} \left(- K_0 V_0 + c \frac{\partial \eta^2}{\partial P} \right)$$

On obtient pour

$$\begin{aligned} T < \theta & \quad K = K_0 + \frac{c^2}{2bV_0} \\ T > \theta & \quad K = K_0 \end{aligned}$$

A la température de Curie, la compressibilité subit une discontinuité

$$\Delta K = \frac{c^2}{2bV_0} = K_{\text{ferro}} - K_{\text{para}} \quad 23$$

La chaleur spécifique est définie par la relation

$$C_p = - T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

On obtient ainsi pour

$$\begin{aligned} T < \theta & \quad C_p = C_0 + T \frac{a_0^2}{2b} \\ T > \theta & \quad C_p = C_0 \end{aligned}$$

A la température de Curie, la chaleur spécifique subit une discontinuité

$$\Delta C_p = \theta \frac{a_0^2}{2b} = C_{p \text{ ferro}} - C_{p \text{ para}} \quad 24$$

On peut relier les valeurs des discontinuités par les relations suivantes, qui ne sont autres que celles établies au paragraphe 1 b, dans le cas le plus général (relations (7))

$$\begin{aligned} \frac{\Delta K}{\Delta \alpha} &= \frac{\Delta \theta}{\Delta P} \\ \theta V_0 \frac{\Delta \alpha}{\Delta C_p} &= \frac{\Delta \theta}{\Delta P} \\ \theta V_0 \frac{(\Delta \alpha)^2}{\Delta K} &= \Delta C_p \end{aligned} \quad 25$$

Mais on peut faire les remarques suivantes : la discontinuité de la chaleur spécifique est toujours positive, il en est de même pour la discontinuité de la compressibilité ; seule la discontinuité du coefficient de dilatation thermique peut être dans un sens ou dans l'autre, elle est positive si la température de Curie augmente avec la pression, négative dans le cas inverse. Si la température de Curie ne dépend pas de la pression, les discontinuités $\Delta \alpha$, ΔK , sont nulles, mais par contre, il existe bien une discontinuité de la chaleur spécifique, et le rapport $\frac{\Delta \alpha^2}{\Delta K}$ est fini.

e) Déformation spontanée du réseau - Magnétostriction.

Quand l'aimantation spontanée apparaît, le réseau se déforme de façon à ce que le potentiel thermodynamique reste minimal ; cette déformation est ω_s

$$\omega_s = c \gamma^2 \cdot \frac{1}{V_0} \quad 26$$

Il est possible de déterminer le coefficient de magnétostriction en volume λ , (nous omettrons par la suite le terme en volume, pour alléger l'écriture).

$$\lambda = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial \omega}{\partial H} \right)_T$$

Au-dessus du point de Curie, en présence d'un champ magnétique extérieur, le paramètre d'ordre η est petit ; on peut écrire au premier ordre

$$\eta = \frac{\sigma_0 H}{2a + 2cP} \quad \text{d'où} \quad \lambda = \frac{c}{V_0} \frac{\partial \eta^2}{\partial H} = -\frac{c}{V_0} \left[\frac{\Delta \theta}{\Delta P} \right]^{-1} \cdot \frac{H}{(P - P_T)^2}$$

Dans la région paramagnétique, le coefficient de magnétostriction est proportionnel au champ magnétique et est de signe contraire à celui de la variation de la température de Curie sous l'effet de la pression.

A pression ordinaire, il est égal à

$$\lambda = -\frac{c}{V_0} \frac{H}{(T - \theta)^2} \cdot \frac{\Delta \theta}{\Delta P} \quad \chi = \frac{c}{T - \theta}$$

En dessous du point de Curie, le paramètre d'ordre est déterminé par la condition

$$(2a + 2cP)\eta + 4b\eta^3 = \sigma_0 H$$

On trouve qu'à champ nul, le coefficient de magnétostriction est du signe opposé à $\Delta \theta / \Delta P$, comme dans le cas précédent, mais il est proportionnel à $(\theta - T)^{-1/2}$

Ces résultats ne sont valables que pour des températures proches de celle du point de Curie, et pour des champs magnétiques élevés. En effet, nous n'avons pas tenu compte de la partie du coefficient de magnétostriction qui provient de l'orientation des moments magnétiques, mais celle-ci tend vers zéro quand on s'approche de la température de Curie. Par ailleurs il n'y aura pas divergence de λ à cette température, comme cela apparaît dans l'expression ci-dessus mais seulement un maximum, car nous n'avons pas inclus l'effet des fluctuations.

Expérimentalement, les mesures de λ sont difficiles à réaliser au voisinage du point de Curie. On possède cependant des résultats (5) pour des alliages de fer nickel proches de la composition de l'invar. On observe un accord qualitatif avec ce qui précède : pour ces alliages $\Delta\theta/\Delta P$ est négatif, et le coefficient est bien positif ; il passe par un maximum aigu pour $T = \theta$, et décroît beaucoup plus rapidement dans la région paramagnétique que dans la région ferromagnétique.

Nous venons d'établir d'une façon simple les résultats qui nous intéressent le plus directement ; on peut encore retrouver bien d'autres résultats qui sont en général vérifiés par l'expérience.

Ce développement présente de nombreux avantages, il rend compte simplement de beaucoup de faits expérimentaux, et ce, sans faire appel explicitement à un modèle précis de ferromagnétisme. On a pu constater que les relations entre les différentes grandeurs qu'il permet de déterminer à partir de trois paramètres, sont les mêmes que celles fournies par les relations générales de la thermodynamique. Il forme un ensemble cohérent et pratique dont nous nous servirons plus loin pour relier des grandeurs telles que $\Delta\alpha$, ΔK , ΔC_p et $\Delta\theta/\Delta P$.

3°) Thermodynamique et modèle du champ moléculaire.

On peut écrire l'aimantation σ d'un corps ferromagnétique dans l'approximation du champ moléculaire, sous la forme

$$\sigma = \sigma_0 f\left(\frac{M\sigma_0(H+n\sigma)}{RT}\right)$$

Dans cette expression, H est le champ magnétique extérieur, M la masse atomique, n le coefficient du champ moléculaire rapporté à 1 gramme, R la constante des gaz parfaits, et σ_0 est l'aimantation à $0^\circ K$; n caractérise l'amplitude de l'interaction d'échange, et varie avec la distance entre les porteurs de moments élémentaires.

En l'absence de champ magnétique extérieur, la substance s'aimante spontanément sous l'effet du champ d'échange ; l'aimantation spontanée est donnée par la relation

$$\sigma_s = \sigma_0 f\left(\frac{3\sigma_s/\sigma_0}{T/\theta}\right)$$

Dans cette expression, θ désigne la température de Curie

$$\theta = \frac{(S + 1)n M \sigma_0^2}{3 S R} \quad 28$$

L'aimantation à saturation absolue σ_0 peut dépendre de la distance interatomique par l'intermédiaire de divers mécanismes : elle peut, soit comprendre une partie due au moment orbital, soit résulter d'un mécanisme de bandes, soit être influencée par un effet de polarisation des électrons de conduction.

On fait l'hypothèse importante suivante : l'aimantation à saturation absolue et le coefficient du champ moléculaire ne dépendent que du volume ; ils seront donc sensibles à la pression par l'effet de compressibilité, à la température par l'effet de dilatation thermique, au champ magnétique par l'effet de magnétostriction. On peut trouver une relation entre les variations sous pression de σ_s , σ_0 et θ , mais il est préférable de partir de l'expression 27 pour obtenir une relation entre les variations de σ , (et non de σ_s) de σ_0 et θ .

On néglige alors le champ magnétique H devant $n\sigma$.

En effet, bien qu'il soit assez élevé en valeur absolue, pour éliminer les effets irréversibles, il est cependant petit par rapport à $n\sigma$, même près de la température de Curie. En se fixant successivement par permutation, deux des trois variables indépendantes H , T , P , on établit trois relations entre les expressions de la dérivée de l'expression 27, qui sont valables, respectivement à champ constant, à pression constante ou à température constante. L'expression à champ constant donne

$$\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_{H,T} = \frac{\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right)_{H,T} - \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_{H,T}}{T \left[\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{H,P} + \frac{\alpha}{K} \cdot \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_{H,T} \right]} \quad 29$$

α/K est de l'ordre de 0,06 kbar/°K.

D'autre part, $(\partial \sigma_0 / \partial P)_{H,T}$ est en général petit devant $(\partial \sigma / \partial T)_{H,P}$

$$\text{d'où} \quad \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_{H,T} = \frac{1}{T} \frac{\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right)_{H,T} - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_{H,T}}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{H,P}} \quad 30$$

Si σ_0 est indépendant du volume, on retrouve une relation établie antérieurement (9)

$$\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_{H,T} = - \frac{1}{T} \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_{H,T}}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{H,P}} \quad 31$$

En tenant compte de la relation 3, l'expression 30 s'écrit sous la forme

$$\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_{H,T} = - \frac{1}{T} \frac{\frac{\sigma}{\sigma_0} \left(\frac{\partial V_0}{\partial H} \right)_{P,T} - \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{P,T}}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{H,P}} \quad 32$$

Ces deux relations 30 et 32 sont très importantes, car connaissant les variations de la température de Curie, et de l'aimantation sous l'effet de la pression, à une certaine température (ou la variation de volume sous l'effet du champ), il est possible de déterminer, à une température quelconque, la variation de l'aimantation sous l'effet de la pression (ou la variation du volume sous l'effet du champ, c'est-à-dire la magnétostriction).

Les expressions de la dérivée de l'expression 27 permettent d'écrire à température constante, la relation suivante (8) :

$$\begin{aligned} & \sigma \cdot \sigma_0 \frac{dn}{dV} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,P} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_{T,H} - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,H} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T,P} \right] + \sigma_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_{T,H} \\ & + \frac{\partial \sigma_0}{\partial V} \left[(H + 2n\sigma) \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,P} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_{T,H} - (H + 2n\sigma) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,H} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T,P} - \sigma \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,H} \right] = 0 \end{aligned}$$

Faisons l'hypothèse restrictive que σ_0 est indépendant du volume, et supposons que dans l'état paramagnétique la susceptibilité à température constante suive la loi que nous avons établie précédemment $X = C' / P - P_T$ (relation 19) ; on obtient alors pour des champs faibles en tenant compte de ce que le coefficient de magnétostriction est petit :

$$\frac{dn}{dP} = \frac{1}{X^2} \frac{dX}{dP} \quad \text{soit} \quad n = n_0 \left(1 - \frac{1}{n_0 C'} P \right)$$

$$n = n_0 \left(1 + \frac{1}{\theta} \frac{\Delta \theta}{\Delta P} \cdot P \right) = n_0 (1 + \delta' P)$$

33

Cette nouvelle relation, qui exprime la variation du coefficient du champ moléculaire sous l'effet de la pression, est analogue à celle établie par Néel (10) que l'on peut d'ailleurs retrouver à partir des expressions de la dérivée de l'expression 27 à pression constante, en supposant également que σ_0 ne dépend pas du volume, et en prenant pour loi de variation de la suscep-

tibilité en fonction de la température, la loi de Curie Weiss ; on obtient alors :

$$n = n_0 (1 + \gamma T)$$

Si on suppose que n ne dépend que du volume, on a donc une relation entre γ et γ' $\gamma = - \frac{\alpha}{K} \gamma'$

Dans le modèle de Heisenberg, il est facile d'établir une relation entre les variations de θ , n et σ_0 avec le volume ; on obtient directement à partir de l'expression de la température de Curie (relation 28)

$$\frac{d \log \theta}{d \log V} = \frac{d \log n}{d \log V} + 2 \frac{d \log \sigma_0}{d \log V} \quad (34)$$

La variation du coefficient du champ moléculaire dépend de celle de la température de Curie, et de celle de l'aimantation à saturation absolue. La relation 33 est un cas particulier, obtenu lorsque cette dernière variation est nulle ou négligeable.

Les relations thermodynamiques font intervenir $(\partial \theta / \partial P)_{HT}$ en fait ce que l'on détermine est $\partial \theta / \partial P$ à aimantation nulle. La température ne reste pas constante.

Supposons que θ ne dépende que du volume. On peut alors écrire :

$$d\theta = \frac{d\theta}{dV} dV = \frac{d\theta}{dV} [-KV dP + \alpha V dT]$$

et l'on obtient

$$\frac{d\theta}{dP} \approx -KV \frac{d\theta}{dV} \left(1 - \frac{\alpha}{K} \frac{d\theta}{dP}\right)$$

Pour un métal on a environ $\alpha = 30.10^{-6}/^{\circ}K$ et $K \approx 600.10^{-6}/kbar$; $\Delta \theta / \Delta P$ est compris entre 0 et $5^{\circ}K/kbar$. Il en résulte que dans la plupart des cas, le facteur correctif $\frac{\alpha}{K} \frac{d\theta}{dP}$ est très faible ; pour obtenir des relations précises il faut cependant en tenir compte.

Par ailleurs, on est souvent conduit à comparer les variations d'une grandeur Y , prises à des pressions ou températures différentes. On peut écrire :

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_{P',T} - \left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_{P,T} = -K_V(P' - P) \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial^2 V}\right)_{P,T} \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_{P,T'} - \left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_{P,T} = \alpha_V(T' - T) \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial^2 V}\right)_{P,T}$$

Le rapport de ces différences entre les dérivées de Y , est égal à $-\frac{K}{\alpha} \frac{\Delta P}{\Delta T}$. Il en résulte qu'une variation de pression de 6 kbar correspond à une variation de température de 100°K. Il faut donc être prudent quand on compare les dérivées d'une expression, prises à des températures ou des pressions différentes.

4°) Potentiel thermodynamique dans l'approximation du champ moléculaire.

Pour des particules de spin 1/2 on montre que le potentiel thermodynamique s'écrit dans cette approximation : (11)

$$G = -H_0 \eta - Nk \frac{\theta}{2} \eta^2 + \frac{\omega^2}{2K} + P\omega - T(S_{\text{spin}} + S_{\text{réseau}})$$

η est le paramètre d'ordre et ω la déformation relative de volume. Le premier terme représente l'énergie due au champ magnétique extérieur, le second, l'énergie d'échange, le troisième, l'énergie élastique de déformation, le quatrième la pression.

L'entropie du système de spins s'obtient par l'application directe de la définition de Boltzmann :

$$S_{\text{spin}} = Nk \left[\log 2 - \frac{1}{2} \log(1 - \eta^2) - \eta \operatorname{Arctanh} \eta \right]$$

(N est le nombre de particules par unité de volume).

Nous n'écrivons pas les termes dus au réseau pour bien mettre en évidence l'effet du à la présence du ferromagnétisme.

Nous supposons que l'ensemble des dipôles magnétiques interagissent entre eux, et que cette interaction, représentée par le modèle du champ moléculaire ne dépend que du volume. La température de Curie, ou l'intégrale d'échange, qui lui est proportionnelle est, en première approximation, de la forme :

$$\theta = \theta_0 (1 + \beta \omega)$$

θ_0 est la température de Curie quand ω est nul, ce n'est pas celle que l'on observe à pression ordinaire. Nous supposons, de plus, que θ_0 ne dépend pas du volume. En écrivant les conditions d'équilibre, on obtient les résultats suivants :

$$\omega = \frac{1}{2} N k K \theta_0 \beta \eta^2 - K P$$

$$\frac{T}{\theta_0} = \frac{2}{A g h \eta} \left[1 + \frac{\gamma}{3} \eta^2 - P K \beta \right] \quad (\text{à champ } H \text{ nul})$$

$$\gamma \equiv \frac{3}{2} N k K \theta_0 \beta^2$$

On peut alors développer le potentiel thermodynamique en puissances du paramètre d'ordre η :

$$G = G_0 + \frac{N k \theta_0}{2} \left[- \frac{P^2 K}{N k \theta_0} - 2 \frac{T}{\theta_0} \log 2 - \frac{2 H T_0}{N k \theta_0} \eta + \left(\frac{T}{\theta_0} - 1 + P K \beta \right) \eta^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{T}{\theta_0} - \gamma \right) \eta^4 + \frac{T}{15 \theta_0} \eta^6 + \frac{T}{28 \theta_0} \eta^8 + \frac{T}{45 \theta_0} \eta^{10} + \dots \right]$$

On obtient ainsi, un développement tout à fait analogue à celui de l'expression 13, mais où les paramètres a , b , c , sont précisés. On constate, comme précédemment, que le coefficient du terme en η^4 donne l'ordre de la transition : si $T/\theta_0 > \gamma$, la transition est du second ordre ; la condition $T/\theta_0 = \gamma$ donne le point critique des transformations du second ordre. Quand le coefficient du terme en η^2 est nul, on obtient alors le point de Curie.

La variation de volume ω est aussi dans ce modèle,

proportionnelle au carré de l'aimantation. On a ainsi déterminé explicitement, tous les coefficients en fonction de β :

$$a = \left(\frac{T}{\theta_0} - 1 \right) \frac{Nk\theta_0}{2}$$

$$b = \left(\frac{T}{\theta_0} - \frac{3}{2} NkK\theta_0\beta^2 \right) \frac{Nk\theta_0}{12}$$

$$c = \frac{1}{2} NkK\theta_0\beta$$

Ce développement est valable en principe pour n'importe quelle température ; il est néanmoins peu utile, car il fait intervenir encore un paramètre que l'on doit déterminer expérimentalement, et qui est la variation de la température de Curie avec le volume. De plus, il ne tient pas compte de la variation possible de l'aimantation à saturation absolue avec le volume ou la pression. Aussi emploierons-nous, soit le développement du potentiel thermodynamique de LANDAU (paragraphe 2), soit directement les relations fournies par le modèle du champ moléculaire. (27 à 34)

II - APPLICATION DES RELATIONS THERMODYNAMIQUES.

L'utilisation des relations précédentes se heurte fréquemment à des difficultés sérieuses, car les grandeurs qui y interviennent n'ont pas été toutes déterminées au voisinage de la température de Curie. En ce qui concerne les paramètres a , b , et c , du développement du potentiel thermodynamique suivant la méthode de LANDAU (paragraphe I-2°) il est absolument nécessaire qu'ils aient été mesurés sur le même échantillon. En effet, ils peuvent varier dans de très larges limites, suivant la pureté, la durée de recuit, la préparation du corps ou de l'alliage

considéré. Le plus souvent, on ne connaît pas le paramètre c , car les mesures correspondantes n'ont pas été effectuées ; on déterminera ce paramètre à partir de nos mesures de l'effet de la pression sur la température de Curie, et à partir des quantités a et b , calculées à partir des courbes isothermes d'aimantation au voisinage du point de Curie. Ceci est possible car le rapport $\frac{c}{a} = -\frac{\Delta\theta}{\Delta P}$ ne dépend pas du traitement thermique. Les résultats nécessaires ont été acquis ces dernières années pour le nickel, le fer, le cobalt, l'oxyde CrO_2 , ou datent de beaucoup plus longtemps (1912) pour les alliages de fer-nickel ; malheureusement il semble qu'ils n'existent pas pour les alliages de nickel-cobalt.

Quand on connaît à une température donnée, l'effet de la pression sur l'aimantation, l'application du modèle du champ moléculaire permet de calculer, connaissant la variation du point de Curie, la variation de l'aimantation ou la variation du volume sous l'effet du champ (magnétostriction) à n'importe quelle température. On peut également déterminer alors la variation du coefficient du champ moléculaire, avec la pression ou le volume.

1°) Le fer :

Nos mesures ont permis de montrer que la température de Curie ne varie pas avec la pression, sinon d'une façon extrêmement faible. Il résulte de la relation 16, que le paramètre c est nul ; les discontinuités Δa du coefficient de dilatation et ΔK de la compressibilité sont alors elles aussi nulles (relations 22 et 23).

Le coefficient de dilatation a été déterminé au voisinage du point de Curie, par différents expérimentateurs, mais les résultats sont contradictoires : certains ne constatent pas d'anomalie (13) ; pour d'autres, le coefficient diminue bruta-

lement, et le paramètre cristallin est pratiquement constant entre 1030 et 1050°K (14) ($\theta = 1044^\circ$).

Dans ce cas, on en déduit que l'anomalie de volume à la transition est relativement importante, de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-3}$. Sur l'intervalle de température considéré, η varie de 0,4 à 0, ce qui signifie que l'effet total de volume dû au ferromagnétisme est d'environ $3,3 \cdot 10^{-3}$. Ceci paraît important et en désaccord avec des résultats indirects (13) ($1,8 \cdot 10^{-5}$ ou $5 \cdot 10^{-2}$) ou directs (14) ($4 \cdot 10^{-4}$).

La discontinuité de la compressibilité n'a jamais été déterminée. L'anomalie de la chaleur spécifique est donnée par la relation 24 : $\Delta C_p = \theta \cdot a_\theta^2 / 2b$. Nous avons calculé les paramètres a_θ et b , à partir des courbes d'aimantation (15) isothermes au voisinage de la température de Curie

On obtient ainsi : $a_\theta = 15,8 \cdot \sigma_0^2$, $b = 23 \cdot 10^{-3} \sigma_0^4$
 $\sigma_0 = 222 \text{ Uemcgs}$; d'où $\Delta C_p = 135 \cdot 10^{-3} \text{ cal/g}^\circ\text{K}$. Les valeurs obtenues expérimentalement sont 120 (Réf. 16 et 6) ou $148 \cdot 10^{-3} \text{ cal/g}^\circ\text{K}$. L'accord est très satisfaisant.

L'explication des phénomènes observés lors de la transition ferromagnétique-paramagnétique, soulève certaines difficultés : des mesures récentes (17) de la chaleur spécifique au voisinage du point de Curie, semblent indiquer que la discontinuité est du type logarithmique. Il faut alors utiliser les relations de PIPPARD (relations 10 et 11) à la place de celles de EHRENFEST (relation 25) qui perdent alors de leur valeur. L'emploi de ces nouvelles relations est cependant encore difficile, car il semble que $\left(\frac{dT}{dP}\right)_\lambda$ soit nul. Les données expérimentales en présence semblent difficilement conciliables, et il serait souhaitable de procéder à de nouvelles mesures sur des échantillons de caractéristiques bien connues.

D'après le développement du potentiel thermodynamique, la variation de l'aimantation sous l'effet de la pression est, d'après la relation 17, $\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial P} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \theta}{\partial P} \cdot \frac{1}{T-\theta}$. Dans le cas du fer, elle doit donc être partiquement nulle, et ne pas dépendre de la température même au voisinage du point de Curie ; on observe expérimentalement qu'elle ne varie pas avec la pression pour

$0 < T/\theta \leq 0,4$. Au dessus du point de Curie, la susceptibilité ne doit pas varier non plus (relations 19 et 20) sous l'effet de la pression.

Pour calculer la variation sous pression de l'aimantation à saturation absolue qui a été mesurée expérimentalement, il faut utiliser le modèle du champ moléculaire. La relation 30, permet d'écrire, dans le cas du fer :

$$\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right)_{H,T} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_{H,T}$$

Entre 4 et 293°K, σ varie peu, il en est donc de même pour $1/\sigma \cdot (\partial \sigma / \partial P)_T$ et c'est bien ce que l'on peut vérifier $(-2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ /kbar à 4°K (8). Il serait par contre intéressant de vérifier la relation précédente quand on s'approche de la température de Curie. A partir de l'expression 32, on établit de la même façon, une relation qui fait intervenir les coefficients de magnétostriction.:

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_0} \left(\frac{\partial V_0}{\partial H} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{P,T}$$

Il a été vérifié (19) que le coefficient de magnétostriction ne dépend pas de la température entre 1,5 et 293°K, il est égal à $0,45 \cdot 10^{-9}$ /Oe, valeur que l'on peut effectivement déterminer par la relation 3, à partir des variations de l'aimantation.

Le coefficient du champ moléculaire varie sous l'effet de la pression. Dans le cas du fer $\frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial P} = -\frac{2}{\sigma_0} \frac{\partial \sigma_0}{\partial P} = 6 \cdot 10^{-4}$ /kbar. Si ce coefficient ne dépend que du volume, on doit avoir

$\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T} = - 0,35.10^{-4}/^{\circ}\text{K}$, alors que la valeur déterminée à partir des anomalies de longueur est de $-3,2.10^{-4}/^{\circ}\text{K}$. (10)

2°) Le Nickel.

A partir des courbes (15) d'aimantation isothermes

$H/\sigma = f(\sigma^2)$ et de nos mesures de l'effet de la pression sur la température de Curie, on peut déterminer les paramètres a_{θ} ; b et c : $a_{\theta} = 35,7 \sigma_0^2$, $b = 0,4 \sigma_0^4$, $\sigma_0 = 57,5 \text{ uem cgs}$, $c = 38,5.10^{-6}$. La densité est de $8,8\text{g/cm}^3$.

A l'aide de ces données, on peut calculer les discontinuités des dérivées secondes du potentiel thermodynamique. Celle du coefficient de dilatation est, suivant la relation 22, $\Delta \alpha = 5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$; alors qu'on a mesuré expérimentalement une valeur de l'ordre de $3.10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ (16).

La discontinuité de la compressibilité est d'après l'expression 23 $\Delta K = 1,8.10^{-6}/\text{kbar}$. Celle mesurée expérimentalement (20) est de $1,2.10^{-6}/\text{kbar}$; l'accord est satisfaisant. C'est le seul cas où l'anomalie de compressibilité ait été déterminé.

A la température de Curie, il y a un "saut" de chaleur spécifique que l'on peut calculer $\Delta C_p = 25.10^{-3} \text{ cal/g}^{\circ}\text{K}$; à l'aide d'une méthode identique, une autre valeur calculée (6) est de $42.10^{-3} \text{ cal/g}^{\circ}\text{K}$. Par ailleurs, on a mesuré expérimentalement une valeur (21) de $33.10^{-3} \text{ cal/g}^{\circ}\text{K}$. Etant donné la nature des variables à mesurer, on peut considérer que l'accord entre résultats expérimentaux et théoriques est très satisfaisant. La susceptibilité dans la région paramagnétique doit suivre la loi 19, et dépend de la pression. En-dessous du point de Curie, les variations d'aimantation induites par la pression ont été déterminées, mais seulement dans l'intervalle $0 < \frac{T}{\theta} < 0,6$ (18) (22).

Par extrapolation, on constate que vers $\frac{T}{\theta} \approx 0,6 \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial P}$ s'annule et devient positif, comme on peut le prévoir à partir de l'expression 17.

Les variations de l'aimantation sous pression sont conformes à celles que l'on peut déduire de l'expression 27, qui traduit l'hypothèse du champ moléculaire. En effet, la variation d'aimantation à saturation absolue a été déterminée à 4°K $\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right) = - 2,9.10^{-4}/\text{kbar}$. On peut calculer alors la variation d'aimantation à 300°K (relation 30) :

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_T \approx \frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right)_T - \frac{T}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P = - 2.10^{-4}/\text{kbar}$$

en prenant à $T = 300^\circ\text{K}$ (23) $\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P = - 0,47.10^{-3}/^\circ\text{K}$

Cette valeur de $\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_T$ est bien celle qui a été déterminée expérimentalement. Il faut remarquer que nous avons pris la valeur de $\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right)_T$ qui paraît la plus probable, car les résultats varient dans de larges limites :

(en $10^{-4}/\text{kbar}$) : + 24 (24), + 1,3 (7), - 5,5 (25)

Par ailleurs, les valeurs déterminées à partir des phénomènes de magnétostriction fournissent un résultat identique à celui que nous venons de calculer. Cette magnétostriction a été mesurée dans l'intervalle 4 à 620° K, c'est-à-dire jusqu'à une température proche de celle du point de Curie. On constate que les résultats expérimentaux (26) et ceux déduits de la relation 32, sont en bon accord, mais que cet accord est bien meilleur si, au lieu de prendre pour $\delta\theta/\delta P$ la valeur de + 0,35°K/kbar, on prend la valeur que nous avons déterminée en tenant compte de l'effet de pression sur le thermocouple, soit + 0,41°K/kbar. Le coefficient de magnétostriction, positif à 0°K, change de signe pour $\frac{T}{\theta} = 0,7$, et sa valeur absolue augmente alors rapidement, comme le laissent prévoir les expressions re-

latives à la magnétostriction.

L'anomalie totale de volume due à l'apparition du ferromagnétisme est $\omega = \frac{1}{V_0} c \eta^2$ soit $- 3,4.10^{-4}$; la valeur mesurée est de $- 3.10^{-4}$ (14) ; là encore l'accord est excellent.

La variation de coefficient du champ moléculaire est, d'après la relation 34,

$$\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T - 2 \cdot \frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right)_T = (6,7 + 5,8) 10^{-4} = 12,5.10^{-4} / \text{kbar}$$

Si ce coefficient ne dépend que du volume, sa variation avec la température doit être alors de $- 85.10^{-6} / ^\circ\text{K}$; la variation déterminée à partir des anomalies de longueur est de 230.10^{-6} (10)

On remarque que la variation due au terme $\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right)$ n'est pas du tout négligeable devant $\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)$

Près de la température de Curie, le comportement du nickel est bien décrit par le développement du potentiel thermodynamique en puissances du paramètre d'ordre ; quand on est loin de cette température, à la température ambiante par exemple, la variation de l'aimantation à saturation absolue avec la pression, n'est plus du tout négligeable ; on en tient compte dans le cadre de la théorie du champ moléculaire et l'accord entre résultats expérimentaux et calculés, est alors satisfaisant.

3°) Le cobalt .

Les grandeurs qui ont été mesurées au voisinage de la température de Curie, qui est plus élevée pour ce métal que pour tous les autres corps, sont assez rares. On connaît cependant les courbes d'aimantation (27) $H/\sigma = f(\sigma^2)$ dans ces conditions. Par ailleurs, nous avons montré que la température de Curie est indépendante de la pression, tout au moins jusqu'à 60 kilobars. On peut alors calculer les paramètres a_θ , b et c .

$$a = 9,5 \sigma_0^2, \quad b = 47,5 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma_0^4, \quad c = 0, \quad \sigma_0 = 126 \text{ uem.}$$

Le paramètre c étant nul, les discontinuités du coefficient de dilatation et de compressibilité sont nulles d'après les relations 22 et 23. Cependant, on observe expérimentalement, une discontinuité très importante (16) du coefficient de dilatation.

$\Delta \alpha = 22 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{K}$. Par ailleurs, on peut calculer que la discontinuité de la chaleur spécifique est de $31 \cdot 10^{-3} \text{ cal/g}^\circ\text{K}$, c'est à dire de même ordre que celle du nickel ; or, expérimentalement, la transition a été observée sous pression, par analyse thermique différentielle, ce qui n'a pas été le cas, ni pour le nickel, ni pour le fer. Ceci indique que, soit la discontinuité ΔC_p est beaucoup plus importante que celle calculée, soit que le point de Curie correspond à une transformation du premier ordre, ce qui paraît bien improbable au vu des courbes d'aimantation, et de l'absence complète d'hystérésis, soit que le point de Curie est d'une nature différente de celle prévue, soit enfin, qu'il existe une autre transformation de phases placée très près du point de Curie. La situation n'est pas encore claire, et mériterait une étude plus approfondie.

La variation de l'aimantation sous l'effet de la pression a été déterminée à la température ambiante (28)

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_T = - 2,2 \cdot 10^{-4} / \text{kbar.}$$

Le modèle du champ moléculaire permet de déterminer $\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial p} \right)$; entre la température ambiante et 4°K cette quantité ne varie pas, et le coefficient de magnétostriction non plus. On détermine celui-ci à l'aide de la relation 3, il est égal à $0,3 \cdot 10^{-9} / \text{Oe}$

L'anomalie de volume due à l'apparition du ferromagnétisme est nulle suivant la relation 26, celle que l'on mesure (14) est $\omega = - 2,5 \cdot 10^{-4}$.

La variation du coefficient du champ moléculaire est ici $\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T = - \frac{2}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right)_T$ soit $+ 4.10^{-4}/\text{kbar}$, ce qui correspond, si ce coefficient ne dépend que du volume, à une variation par degré de $- 26.10^{-6}/^\circ\text{K}$, alors que celle déterminée à partir des anomalies de dilatation est de $+ 100.10^{-6}$ (10).

Le tableau I récapitule pour les métaux purs, les résultats expérimentaux et calculés pour les discontinuités du coefficient de dilatation et de compressibilité. Il indique également les variations de la température de Curie, de l'aimantation et du coefficient du champ moléculaire.

	FER	NICKEL	COBALT	UNITES
$\frac{1}{\theta} \frac{\Delta \theta}{\Delta P}$	0	6,7	0	$10^{-4}/\text{kbar}$
$\Delta \alpha$	0	5 3(16) 7,5(10)	0 -22(16)	$10^{-6}/^\circ\text{K}$
ΔK	0	1,2(20) 1,8	0	$10^{-6}/\text{kbar}$
ΔC_p	135 148(6)	25 42 33(21)	31 3(16)	$10^{-3} \text{ cal/g}^\circ\text{K}$
$\frac{1}{\sigma_0} \frac{\Delta \sigma_0}{\Delta P}$	- 3,1	- 2,9	- 2,2	$10^{-4}/\text{kbar}$
$\frac{1}{n} \frac{\Delta n}{\Delta P}$	+ 6 - 8(8)	+ 12,5 10,5(8)	+ 4,4	$10^{-4}/\text{kbar}$
ω	0 4(14)	- 3 - 3,4(14)	0 - 2,5(14)	10^{-4}
$\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta H}$	0,45	0,07	0,3	$10^{-9}/\text{Å}$

TABLEAU I

Résultats calculés et expérimentaux pour les métaux purs.

4°) Les alliages de fer-nickel :

Les alliages dont la teneur relative en nickel est comprise entre 30 et 40 % ont fait l'objet de nombreuses études car leurs températures de Curie sont peu élevées, et l'effet de la pression sur leurs propriétés est important. A partir des mesures d'aimantation isothermes (7) et de notre détermination de la variation de la température de Curie sous l'effet de la pression, on peut calculer pour les alliages contenant 30 et 36 % de nickel, les paramètres a, b et c :

$$\begin{aligned} 30 \% \text{ Ni} - 70 \% \text{ Fe} : a &= 3,27 \cdot \sigma_0^2, \quad b = 75 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma_0^4 \\ c &= 133 \cdot 10^{-6}, \quad \sigma_0 = 92 \text{ uem} \\ 36 \% \text{ Ni} - 64 \% \text{ Fe} : a &= 6,4 \cdot \sigma_0^2, \quad b = 110 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma_0^4 \\ c &= 750 \cdot 10^{-6}, \quad \sigma_0 = 183 \text{ uem} \end{aligned}$$

a) alliage 30 Ni - 70 Fe :

Les discontinuités du coefficient de dilatation et de compressibilité que l'on calcule à partir de ces données sont respectivement égales à $-28 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{K}$, et $14 \cdot 10^{-6}/\text{kbar}$, c'est à dire que le coefficient de dilatation de la phase ferromagnétique est plus petit que celui de la phase paramagnétique, alors qu'au contraire, la compressibilité est plus grande. C'est bien ce que l'on observe qualitativement, mais les valeurs déterminées expérimentalement à l'aide d'ondes de choc, sont beaucoup plus élevées (28). Il faut cependant remarquer qu'obtenir par ces moyens expérimentaux des discontinuités plus grandes, est naturel l'onde de choc applique en effet, sur le corps étudié, une pression uniaxiale ; or, il est bien connu que le laminage modifie certaines propriétés de ces alliages d'une façon considérable, aimantation, magnétostriction. L'écrouissage, par exemple, diminue le coefficient de magnétostriction à la température de

Curie, mais l'augmente à la température ambiante (5).

Le modèle du champ moléculaire permet de relier les variations d'aimantation pour des températures différentes :

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right) &= - 370.10^{-4} / \text{kbar} \text{ à } 293^\circ \text{K} \text{ (7), on calcule alors :} \\ \frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right) &= - 130.10^{-4} / \text{kbar} \text{ à } 0^\circ \text{K, ce qui est en très bon} \\ \text{accord avec les résultats expérimentaux (18).}\end{aligned}$$

On peut également déterminer, à partir de la variation d'aimantation à 2930K, la valeur du coefficient de magnétostriction ; on trouve ainsi $28.10^{-9} / \text{Oe}$, alors que la valeur mesurée (19) est de $30.10^{-9} / \text{Oe}$ à la température ambiante. A 0°K , on calcule une valeur de $10.10^{-9} / \text{Oe}$.

La présence du ferromagnétisme provoque une augmentation du volume, qui est à 0°K , d'après la relation 26, égale à 1.10^{-3} .

Le coefficient du champ moléculaire est modifié par la pression ; sa variation calculée est $\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right) = -110 + 2 \cdot 130 = 150.10^{-4} / \text{kbar}$, la variation de n est en sens opposé à celle de la température de Curie et est très importante.

b) alliage 36 % Ni - 64 % Fe :

La variation de la température de Curie sous l'effet de la pression avait été calculée pour cet alliage (6) à partir des mesures de a_0 et c , et trouvée égale à $-4^\circ / \text{kbar}$; le résultat expérimental est de $-3,5^\circ \text{K} / \text{kbar}$; l'accord est très satisfaisant. A partir des paramètres a_0 , b et c donnés précédemment, on détermine pour les anomalies du coefficient de dilatation et de compressibilité les valeurs suivantes : $-6,4.10^{-6} / ^\circ \text{K}$ et $+22,4.10^{-6} / \text{kbar}$ respectivement. Le coefficient de dilatation comme dans le cas de l'alliage précédent, est encore plus faible dans la phase ferromagnétique, que dans la phase parama-

gnétique. Là encore, la discontinuité paraît faible, bien qu'il s'agisse d'un alliage recuit à 1200°K pendant 16 heures (7).

Le modèle du champ moléculaire permet de calculer la variation d'aimantation induite par la pression à la température ambiante, connaissant celle de l'aimantation à saturation absolue à 4°K, qui est de -65.10^{-4} /kbar ; et celle de l'aimantation avec la température : $\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{293^\circ K} = -36.10^{-4}/^\circ K$ (7).

On en déduit, à partir de la relation 30, que la variation à la température ambiante $\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_T = -140.10^{-4}$ /kbar, ce qui est en excellent accord avec le résultat expérimental déterminé en milieu hydrostatique (7) ou par onde de choc (29) (-130.10^{-4} /kbar). Le coefficient de magnétostriction que l'on peut calculer par la relation 3 est de $9,8.10^{-9}/\text{Oe}$ à 0°K et de $21.10^{-9}/\text{Oe}$ à 300°K. Ces valeurs sont beaucoup plus grandes que celles obtenues pour les métaux purs, fer, nickel ou cobalt.

La variation totale relative de volume due à l'apparition du ferromagnétisme est d'environ, d'après la relation 26, $\omega = 6,1.10^{-3}$, ce qui est considérable ; dans le cas du nickel, cette variation est de $-0,3.10^{-3}$ seulement.

La variation du coefficient du champ moléculaire avec la pression est, d'après la relation 34, $\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{293^\circ K} = +55.10^{-4}$ /kbar. Elle est en sens inverse de celle de la température de Curie.

c) Autres alliages de fer-nickel :

On ne dispose que de très peu de résultats thermodynamiques concernant les autres alliages étudiés ; par contre, on connaît les courbes d'aimantation (22) isothermes, au voisinage de la température de Curie, pour les alliages comprenant 50, 60, 70, 80 et 90 % de nickel, ce qui nous permet de calculer les paramètres a_0 et b . Le paramètre c est déduit de nos résultats

LAGES	a/σ_0^2	b/σ_0^4	σ_0	$\frac{\Delta\theta}{\Delta P}$	$\Delta\alpha$	ΔK	$\frac{1}{\sigma_0} \frac{\Delta\sigma_0}{\Delta P}$	$\frac{1}{V_0} \frac{\Delta V_0}{\Delta H} \frac{1}{\sigma}$	$\frac{1}{\sigma} \frac{\Delta\sigma}{\Delta T}$	$\frac{1}{\sigma} \frac{\Delta\sigma}{\Delta P} \frac{1}{\Delta P}$	$\frac{\Delta n}{\Delta P}$
Ni-70%Fe	3,27	0,075	92	-4,8	-2,8	14	-130	10	-70	-370	+150
Ni-64%Fe	6,4	0,4	183	-3,5	-6,4	22,4	-85	9,8	-36	-140	+55
Ni-50%Fe	8,2	0,052	170	-2	-10,4	20,8	-8,7	1,2	-4,3	-12	-7,5
Ni-40%Fe	19,7	0,085	146	-0,9	-17,2	15,4	-4,4	0,53	-3,3	-5,4	-1,7
Ni-30%Fe	44,2	0,20	125	+0,2	+8,1	1,6	-3,9	0,4	-3,3	-3,7	+10,1
Ni-20%Fe	22,7	0,26	103	+0,75	+6,2	4,65	-3,4	0,3	-4,2	-2,3	+15,6
Ni-10%Fe	42,5	0,54	81	+0,63	+9,1	5,75	-3	0,2	-5,5	-1,6	+14,5
TE	cgs	cgs	uem	$^{\circ}K/kbar$	$10^{-6}/^{\circ}K$	$10^{-6}/kbar$	$10^{-4}/kbar$	$10^{-9}/kbar$	$10^{-4}/^{\circ}K$	$10^{-4}/kbar$	$10^{-4}/kbar$

TABLEAU II - Alliages Fer-Nickel

concernant la variation de la température de Curie sous l'effet de la pression (figure 10, chapitre III).

On connaît également la variation de l'aimantation à saturation absolue, en fonction de la pression à 4,2°K (17) ; à l'aide du modèle du champ moléculaire, on calcule alors $\frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{293^\circ K}$ puis le coefficient de magnétostriction à 0°K connaissant $\frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_0$

Tous les résultats obtenus ont été reportés dans le tableau II, dans lequel nous avons fait figurer également ceux obtenus pour les deux alliages précédents.

On ne dispose malheureusement d'aucune des mesures nécessaires pour comparer ces résultats à des valeurs expérimentales. L'anomalie de dilatation au point de Curie est la plus élevée pour l'alliage contenant 60 % de nickel.

Ceci n'est pas incompatible avec les résultats expérimentaux connus, car la température de Curie est alors élevée (de l'ordre de 880°K). Quand l'alliage contient plus de 68 % de nickel, la température de Curie augmente avec la pression, et le coefficient de dilatation de la phase ferromagnétique devient alors supérieur à celui de la phase paramagnétique.

5°) Les alliages de nickel-cobalt :

Ces alliages ont été, jusqu'à présent, très peu étudiés ; on ne connaît pas les courbes d'aimantation isotherme au voisinage du point de Curie, il nous a donc été impossible de calculer les paramètres a_0 , b et c et les quantités Δa , ΔC_p , et $\Delta \kappa$ que l'on peut en déduire.

Il est cependant possible de faire quelques remarques sur le comportement qualitatif de ces alliages sous pression. En premier lieu, nos mesures ont montré que la température de Curie

augmente dans tous les cas. Il en résulte que les anomalies de dilatation seront positives pour tous ces alliages, la phase ferromagnétique ayant un coefficient de dilatation plus élevé.

Entre 0 et 300°K, l'aimantation varie peu, car la température de Curie est élevée ; on peut donc estimer qu'entre ces températures, le coefficient de magnétostriction et la variation d'aimantation induite par la pression, ont des grandeurs constantes. On connaît pour deux alliages, la valeur du coefficient de magnétostriction (19) à 293°K et à 1,5°K ; pour ces deux températures les valeurs sont égales ; on peut alors calculer $\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right)$ à l'aide de la relation 3 ; en utilisant le modèle du champ moléculaire, on détermine également $\frac{1}{n} \frac{dn}{dP}$. Les résultats sont résumés dans le tableau III.

	$\frac{1}{V_0} \left(\frac{\Delta V_0}{\Delta H} \right)$	$\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{\Delta \sigma_0}{\Delta} \right)$	$\frac{1}{\theta} \left(\frac{\Delta \theta}{\Delta P} \right)$	$\frac{1}{n} \left(\frac{\Delta n}{\Delta P} \right)$
NICKEL	0.12 (19)	2,3 2,9 (18)	+ 6,5	+ 12,3
75%Ni - 25%Co	0.19 (19)	- 1,6	+ 8,1	+ 11,3
50%Ni - 50%Co	0.21 (19)	- 2,1	+ 8,5	+ 12,5
COBALT	0.26	- 2,2 (27)	0	+ 4,4
	$10^{-9}/\text{Oe}$	$10^{-4}/\text{kbar}$	$10^{-4}/\text{kbar}$	$10^{-4}/\text{kbar}$

TABLEAU III
=====

6°) Oxyde de Chrome CrO₂

Les courbes d'aimantation isotherme (31) au voisinage du point de Curie, nous ont permis de calculer les paramètres a, b et c.

$$a_{\theta} = 19,5 \sigma_0^2, \quad b = 47,5 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma_0^4, \quad c = 52,6 \cdot 10^{-6}$$

$$\sigma_0 = 130 \text{ uem}$$

On peut alors déterminer les discontinuités

$$\Delta a = - 3 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{K} ; \quad \Delta K = + 0,5 \cdot 10^{-6} / \text{kbar} ; \quad \Delta C_p = 37 \cdot 10^{-3} \text{ cal/g}^\circ\text{K}$$

Aucune mesure d'aimantation n'a été à notre connaissance effectuée sous pression. On peut, cependant, prévoir qu'au voisinage du point de Curie, l'aimantation diminuera ; par contre le coefficient de magnétostriction doit alors être positif.

7°) Alliages de fer et rhodium

Dans ces alliages, la transformation antiferromagnétique ferromagnétique est du premier ordre et s'accompagne d'effets thermiques et volumétriques importants. Les relations 4, 5 et 6 permettent de calculer la chaleur latente de transformation. Nous avons effectué les calculs uniquement pour Fe 0,47 Rh 0,53, et non pour Rh 0,46, Ir 0,04, Fe 0,50, car les différentes grandeurs nécessaires n'ont pas été toutes déterminées pour ce dernier alliage. Dans le premier cas, $\Delta V/V$ a été mesuré (32) à la température ambiante par rayons X, $\Delta V/V = 0,93 \%$; avec la valeur de $dT_0/dP = 5,3^\circ\text{K/kbar}$, on trouve L (chaleur latente de transformation) : $L = 1,6 \text{ cal/g}$.

Cette valeur jointe à celle de $\Delta \sigma$ (variation d'aimantation à la transition) $\Delta \sigma = 129 \text{ uem/g}$, permet de calculer $d\theta/dH = - 0,64^\circ\text{K/kOe}$.

La valeur mesurée est de $- 0,80 (38) \text{ } ^\circ\text{K}/\text{kOe}(33)$;
l'accord est satisfaisant car le moindre écart de composition
peut entraîner à des variations très importantes des quantités
mesurées.

8°) Conclusion concernant l'interprétation thermodynamique des
résultats.

Le développement du potentiel thermodynamique suivant
les puissances d'un paramètre d'ordre macroscopique, l'aimantation
relative dans le cas qui nous concerne, a été justifié par Landau
(2). Celui-ci s'est basé sur des notions de symétrie de la ré-
partition des moments élémentaires pour montrer que certains ter-
mes du développement sont identiquement nuls, et pour préciser
le signe de certains coefficients. Ceci laisserait croire que les
moments doivent être localisés. En fait, le potentiel thermody-
namique étant une fonction scalaire, il est nécessaire, si le
développement existe, que les coefficients des puissances impai-
res du paramètre d'ordre qui est une fonction vectorielle, soient
nuls. On constate que ce développement en puissances paires ne
conduit pas à des résultats satisfaisants ni pour le fer ni pour
le cobalt. Dans ces deux cas, le paramètre c est nul ; on peut
penser qu'il est alors nécessaire de pousser le développement à
un ordre supérieur. Il est en effet possible d'y faire figurer un
terme supplémentaire :

le développement est alors :

$$G = G_0 + a\eta^2 + b\eta^4 - \eta\sigma_0 H + c\eta^2 P + F\eta^2 P^2 - K \cdot V_0 P^2$$

La condition d'équilibre est, $\partial G / \partial \eta = 0$, soit à champ magnétique nul $\eta = 0$, ou $\eta^2 = - \frac{(2a + 2cP + 2fP^2)}{4b}$

On détermine facilement le déplacement de la température de Curie sous l'effet de la pression $\frac{d\theta}{dP} = - \frac{c + f \cdot \Delta}{a_\theta}$ le paramètre f représente la concavité que l'on observe effectivement sur la plupart de nos résultats expérimentaux, et qui est, dans tous les cas étudiés, tournée vers l'axe des pressions. On en déduit que pour les corps examinés, ce paramètre f est positif. La variation relative de volume est :

$$\omega = \frac{1}{V_0} \left(-K_0 V_0 P + c \eta^2 + 2f \eta^2 P \right)$$

La présence du terme $f \eta^2 P^2$ ne modifie pas le coefficient de dilatation à pression ordinaire et ainsi ne permet pas de rendre compte des anomalies observées ; par contre, la compressibilité devient $K = K_0 + \frac{C^2}{2bV_0} - \frac{2f \eta^2}{V_0}$

Le terme supplémentaire, proportionnel au carré de l'aimantation peut être assez important pour contrebalancer largement l'anomalie positive. Ceci explique que la compressibilité à la température ambiante des alliages nickel-cuivre ou nickel-palladium est plus faible dans la phase ferromagnétique que dans la phase paramagnétique.

Il est possible que cet échec de la théorie de Landau provienne du fait qu'elle ne tient pas compte de la variation éventuelle de l'aimantation à saturation absolue avec le volume. Cette limitation se manifesterait de façon importante, soit quand la température de Curie ne varie pas avec la pression, soit quand l'aimantation varie d'une façon particulièrement importante, comme dans le cas des alliages du type invar. Il se peut également que cette limitation provienne du fait qu'un développement en puissances d'un paramètre d'ordre n'est pas valable. Cela pourrait être dû à l'existence d'autres phénomènes, tels par exemple que

l'existence de deux états électroniques pour le fer γ (cf. paragraphe V).

Nous avons, par ailleurs, utilisé la théorie du champ moléculaire pour relier entre elles les variations de différentes grandeurs. Cette théorie échoue cependant sur un aspect : si on suppose que le champ moléculaire ne dépend que du volume, on devrait pouvoir relier les variations dues à la pression, et celles dues à la température. Le calcul montre que les résultats ne sont pas en accord avec ceux calculés (10) (33) pour les variations thermiques. Le désaccord est important aussi bien en grandeur qu'en signe. Cela signifie-t-il que le coefficient du champ moléculaire ne dépend pas que du volume ? Il faut plutôt se demander quelle est la signification de ce champ. Ce concept n'a pas de signification physique réelle, et il n'apparaîtrait pas dans une théorie quantique exacte. Il apparaît dans une théorie inexacte, et d'autant plus erronée que l'on se trouve près du point de Curie, car toutes les fluctuations ont été négligées. C'est la raison pour laquelle Potter (33) a cru mettre en évidence des variations très importantes de ce champ. Nous avons cependant indiqué ses variations pour faciliter la comparaison avec les travaux antérieurs.

III - CALCUL DE L'EFFET DE LA PRESSION SUR LA TEMPERATURE DE
CURIE DU NICKEL PAR UNE THEORIE A ELECTRONS ITINERANTS

Il n'y a eu, à ce jour, que très peu de recherches où l'approche ait été faite à partir de modèles microscopiques utilisant les principes fondamentaux de la mécanique quantique. Il n'existe encore qu'un seul calcul quantitatif (34) qui puisse être justifié par des approximations physiques valables dans le cas des corps ferromagnétiques à électrons fortement itinérants, comme le nickel.

Dans les métaux de transition 3d, on considère maintenant que les électrons responsables du ferromagnétisme, et qui sont pour la grande majorité, les électrons 3d, ne sont pas liés de manière fixe à un atome, mais qu'au contraire, ils sont, en partie sinon en totalité, itinérants, c'est-à-dire qu'ils peuvent se mouvoir librement dans tout le cristal. Il n'existe donc pour ces électrons 3d comme pour les électrons de conduction 4s, une surface de Fermi.

Ce n'est que depuis peu de temps que l'on peut traiter dans un cas simple, celui du nickel dont les bandes 3d sont presque complètement remplies, l'effet de la pression sur les propriétés magnétiques. En effet, c'est en 1961-62 seulement que le premier calcul de bande (35) a été effectué à partir de la méthode APW, et c'est en 1962-63 qu'un hamiltonien (36) a été justifié d'une façon valable pour le nickel. Sa caractéristique essentielle est que, à cause de l'effet d'écran des électrons s, l'interaction entre deux électrons d n'est différente de zéro que si ces électrons se trouvent sur le même site atomique. On utilise cet hamiltonien pour calculer la susceptibilité paramagnétique en utilisant une approximation, l'approximation t.

L'expression de cette susceptibilité présente un pôle pour $T=\theta$ dont le déplacement sous l'effet de la pression permet de calculer la variation du point de Curie. Cette approche a l'avantage de ne considérer que la structure de bande paramagnétique et le fait qu'on ait montré que cet hamiltonien donnait des résultats pouvant être reliés à l'expérience quand on calcule la structure de bande ferromagnétique permet d'estimer que son emploi est justifié.

Des effets de plus en plus complexes sont introduits graduellement dans le cours de la théorie, rendant l'analyse proche d'une description physique réelle. On considère d'abord le cas simple où les interactions entre les bandes d et celles avec la bande de conduction sont négligées, et où la répulsion de Coulomb entre deux porteurs d placés dans la même orbitale d'un atome est supposée infinie. Dans ce cas, $d\theta/dp$ prend une forme indépendante de la structure réelle de la bande d. Le cas le plus réaliste, où l'interaction intra-orbitale est finie, où les interactions inter-orbitales et les interactions avec la bande de conduction sont prises en compte, est progressivement amené ; les équations obtenues demandent alors la connaissance de la forme de la courbe de la densité d'états ; la valeur de $d\theta/dp$ qui est alors calculée, est en très bon accord avec le résultat expérimental.

1°) Structure de bande et Hamiltonien d'interaction pour le nickel.

On prend pour forme des fonctions d'onde celle utilisée dans le cas de l'approximation des liaisons fortes. Si

$b_{\mu}(k, r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{ikR_i} \varphi_{\mu}(r-R_i)$ est la fonction de Bloch où $\varphi_{\mu}(r-R_i)$ est l'orbitale atomique centrée en R_i , de symétrie μ , et où k

est le vecteur d'onde, l'hypothèse fondamentale de cette approximation est que les fonctions d'onde de Hartree Fock, B_n , pour les électrons d sont des combinaisons linéaires des fonctions b

$$B_n(K, r) = \sum_{\mu} a_{n\mu}(k) b_{\mu}(k, r) \quad (35)$$

n est un indice de bande.

Pour les cristaux cubiques, les orbitales $3d$ sont divisées en deux groupes : le groupe T_{2g} composé des fonctions de symétries angulaires xy , yz , et zx , le groupe E_g avec les symétries $x^2 - y^2$ et $3z^2 - r^2$.

On prend pour la structure de bande du nickel, dans l'état paramagnétique, celle calculée par Hodges (37). La caractéristique la plus importante de celle-ci, en ce qui nous concerne, est le pic qui se trouve juste à côté du niveau de Fermi, en haut de la bande. L'examen des coefficients $a_{n\mu}$ de l'équation 35, montre que l'on peut décomposer simplement la densité d'états en deux parties ; l'une de symétrie E_g , l'autre de symétrie T_{2g} . On constate que ce sont les trous de la bande d qui sont les porteurs intéressants pour la suite, et qu'ils sont pour la plupart de caractère T_{2g} - (Figure 2).

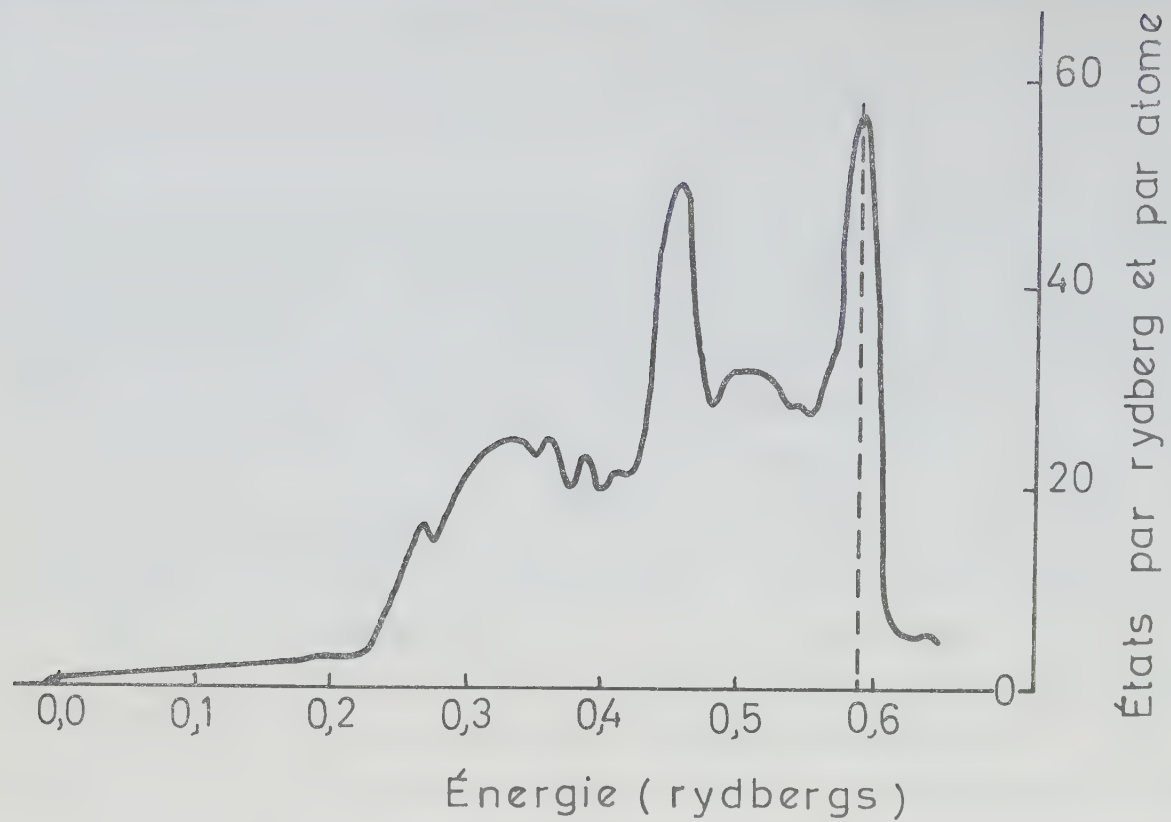


FIG. 1 - Densité d'états du Ni paramagnétique.

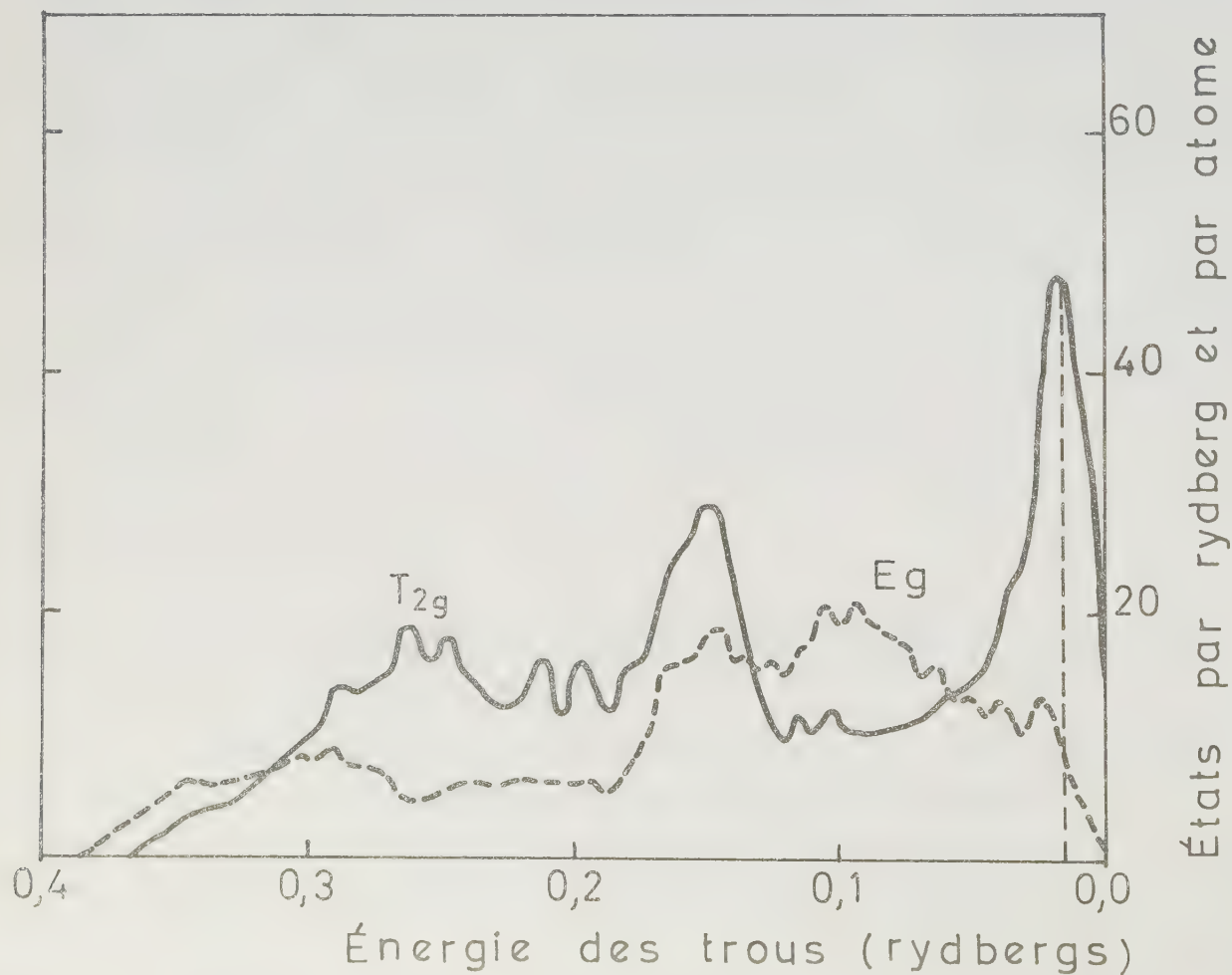


FIG. II - Contribution des 3 bandes T_{2g} et des 2 bandes E_g à la densité d'états. (Origine des énergies en haut de la bande électronique)

L'Hamiltonien du système est donné par :

$$H = \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V(r) \right] \psi_{\sigma}(r) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d^3r \cdot d^3r' \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(r') \cdot v(|r-r'|) \cdot \psi_{\sigma}(r) \cdot \psi_{\sigma'}(r')$$

Dans cette expression $\psi_{\sigma}^{\dagger}(r)$ et $\psi_{\sigma}(r)$ créent et détruisent respectivement un électron 3d de spin σ au point r ; $v(|r-r'|)$ est le potentiel d'interaction de Coulomb, $V(r)$ est le potentiel périodique du gaz rare des noyaux. Les électrons de conduction n'interviennent pas dans cette équation, car, excepté leur rôle d'écran, ils ne jouent pas de rôle important dans le ferromagnétisme des éléments de transition.

Les opérateurs d'annihilation et de création de particules de spin σ au site i dans une orbitale de symétrie μ

$c_{i\mu\sigma}$, $c_{i\mu\sigma}^{\dagger}$ respectivement, permettent d'écrire les opérateurs de champ $\psi_{\sigma}(r)$ sous la forme :

$$\psi_{\sigma}(r) = \sum_{\mu} \varphi_{\mu}(r-R_i) c_{i\mu\sigma} \quad \text{et l'équation (36) s'écrit alors:}$$

$$H \equiv H_0 + H_{int}.$$

$$\text{avec } H_0 = \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ \mu_1, \mu_2}} T_{i_1\mu_1, i_2\mu_2} c_{i_1\mu_1\sigma}^{\dagger} \cdot c_{i_2\mu_2\sigma}$$

$$\text{et } H_{int} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i_1, i_2, i_3, i_4 \\ \mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4 \\ \sigma, \sigma'}} \langle i_1\mu_1, i_2\mu_2 | v | i_3\mu_3, i_4\mu_4 \rangle c_{i_1\mu_1\sigma}^{\dagger} \cdot c_{i_2\mu_2\sigma'}^{\dagger} \cdot c_{i_3\mu_3\sigma'} \cdot c_{i_4\mu_4\sigma} \quad (37)$$

Dans ces expressions :

$$\int d^3r \varphi_{\mu_1}(r-R_{i_1}) \left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V(r) \right] \varphi_{\mu_2}(r-R_{i_2}) \equiv T_{i_1\mu_1, i_2\mu_2}$$

$$\langle i_1\mu_1, i_2\mu_2 | v | i_3\mu_3, i_4\mu_4 \rangle \equiv \int d^3r \cdot d^3r' \varphi_{\mu_1}(r-R_{i_1}) \cdot \varphi_{\mu_2}(r-R_{i_2}) \cdot v(|r-r'|) \varphi_{\mu_3}(r-R_{i_3}) \cdot \varphi_{\mu_4}(r-R_{i_4})$$

Le fait essentiel est que, à cause du faible recouvrement des orbitales de sites adjacents et à cause de l'effet d'écran des électrons de conduction, l'interaction entre deux électrons n'est notable que s'ils se trouvent dans des orbi-

tales liées au même atome. L'élément de matrice de Coulomb ne sera donc non nul que pour des termes du type :

$\langle i\mu, i\mu_2 | V | i\mu_3 i\mu_4 \rangle$; les sites étant équivalents, on peut par la suite omettre l'indice i .

Moyennant cette hypothèse, l'hamiltonien se réduit maintenant à :

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu_1 \mu_2 \mu_3 \mu_4 \\ \mu_1 \neq \mu_2, \mu_3 \neq \mu_4}} \langle \mu_1 \mu_2 | V | \mu_3 \mu_4 \rangle C_{i\mu_1\sigma}^+ C_{i\mu_2\sigma}^+ C_{i\mu_3\sigma} C_{i\mu_4\sigma} \quad (38)$$

Dans le cas où l'on néglige toutes les interactions inter-orbitales, cet hamiltonien se simplifie encore et devient :

$$H = H_0 + \sum_{i,\mu} U_\mu n_{i\mu\uparrow} n_{i\mu\downarrow} \quad (39)$$

$$\langle \mu\mu | V | \mu\mu \rangle \equiv U_\mu$$

$C_{i\mu\sigma}^+ C_{i\mu\sigma} \equiv n_{i\mu\sigma}$ est l'opérateur nombre.

Dans le cas où l'on tient compte des interactions interorbitales, mais où l'on néglige la présence des orbitales du type E_g , (cf. figure 2) ; l'hamiltonien est :

$$H = H_0 + U \sum_{i,\mu} n_{i\mu\uparrow} n_{i\mu\downarrow} - J \sum_{\substack{\mu \neq \mu' \\ \sigma \neq \sigma'}} \vec{S}_{i\mu} \vec{S}_{i\mu'} + \frac{1}{2} (U' - \frac{1}{2}J) \sum_{\substack{\mu \neq \mu' \\ \sigma \neq \sigma'}} n_{i\mu\sigma} n_{i\mu'\sigma'} \quad (40)$$

$$+ J' \sum_{\substack{\mu \neq \mu' \\ \sigma \neq \sigma'}} C_{i\mu\downarrow}^+ C_{i\mu\uparrow}^+ C_{i\mu'\uparrow} C_{i\mu'\downarrow}$$

L'indice μ désigne seulement les orbitales de symétrie T_{2g} .

$$\vec{S}_{i\mu} = \begin{cases} \frac{1}{2} (S_{i\mu}^+ + S_{i\mu}^-) \\ \frac{1}{2i} (S_{i\mu}^+ - S_{i\mu}^-) \\ S_{i\mu}^z \end{cases} \quad \begin{aligned} S_{i\mu}^+ &= C_{i\mu\uparrow}^+ C_{i\mu\downarrow} \\ S_{i\mu}^- &= C_{i\mu\uparrow}^+ C_{i\mu\uparrow} \\ S_{i\mu}^z &= \frac{1}{2} (n_{i\mu\uparrow} - n_{i\mu\downarrow}) \end{aligned}$$

Les éléments inclus dans la matière de Coulomb sont :

$$\begin{aligned} U &\equiv \langle \mu\mu | V | \mu\mu \rangle & J &\equiv \langle \mu\mu' | V | \mu'\mu \rangle \\ U' &\equiv \langle \mu\mu' | V | \mu\mu' \rangle & J' &\equiv \langle \mu\mu | V | \mu'\mu' \rangle \end{aligned} \quad (41)$$

L'indice μ est omis ici car les trois orbitales T_{2g} sont équivalentes. U représente l'énergie d'une orbitale atomique ;

U' représente un processus dans lequel les électrons restent dans leurs orbitales d'origine après collision (interaction de Coulomb interorbitale) tandis que dans le cas de J les électrons échangent leurs orbitales (couplage par la règle de Hund) ; enfin dans le cas de J' il y a transfert d'une orbitale à l'autre.

Les orbitales ϕ_{μ} étant réelles, il en résulte que $J = J'$.

En première approximation le terme de l'hamiltonien comprenant U' ne contribuera pas à la différence d'énergie entre les états du système avec ou sans polarisation de spins car, en négligeant les corrélations, la valeur de ce terme reste inchangée quand deux électrons appartenant à des bandes différentes changent leur direction de spin. Bien que U' soit comparable à U , il y a quelque justification à le négliger ; U' n'est important que dans la mesure où le processus qu'il représente diminue la corrélation de l'interaction d'échange.

Par ailleurs, si J est petit devant U , on peut le négliger, bien qu'en principe ce terme contribue au premier ordre à la différence d'énergie entre les états polarisé et non polarisé. Enfin, on trouve que le dernier terme est en général négligeable. Ces considérations justifient que l'on examine en détails le cas où toutes les interactions interorbitales sont négligeables (équation 39).

2°) Calcul de la susceptibilité paramagnétique.

Après avoir donné l'hamiltonien du système, il est nécessaire maintenant d'établir les relations donnant la susceptibilité du système en équilibre thermique. Le formalisme utilisé fait appel aux propagateurs de fluctuations de spins reliés eux-mêmes à une fonction de corrélation électron-tron

La susceptibilité paramagnétique de spin non locale, et dépendant de la fréquence est :

$$X_{ij}(r, r', \omega) = i \int_0^\infty d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \langle [M_i(r, t), M_j(r', t')] \rangle$$

$$M_i(r, t) = \mu_B \sum_{\sigma\sigma'} \psi_r^\dagger(r, t) \mathcal{Z}_{\sigma\sigma'}^i \psi_{\sigma'}(r, t)$$

M est la densité d'aimantation, μ_B le magnéton de Bohr, $\mathcal{Z}^i$ la matrice de spin de Pauli.

On peut montrer que :

$$X(r_1 r_2, \sigma_1 \sigma_2) = \mu_B^2 \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \mathcal{Z}_{\sigma_1 \sigma_2}^3 \mathcal{Z}_{\sigma_2 \sigma_1}^3 \mathcal{L}(12, 1^+ 2^+)$$

où

$$\mathcal{L}(12, 1'2') = \langle T(\psi_{(1)}^- \psi_{(1)}^+ \psi_{(2)} \psi_{(2')}^+) \rangle - \langle T(\psi_{(1)} \psi_{(1)}^+) \rangle \langle T(\psi_{(2)} \psi_{(2')}^+) \rangle$$

$\mathcal{L}$ est la fonction de corrélation electron-trou.

Dans ces expressions les arguments tels que l représentent les coordonnées espace-temps-spin (r , $-i\beta\sigma$, σ), β étant l'inverse de la température en unité d'énergie et $0 \leq \sigma \leq 1$; T est l'opérateur de Wick et

$$\psi_\sigma(r, t) = \exp(i(H - \mu N)) \cdot \psi_\sigma(r) \cdot \exp(-i(H - \mu N))$$

est le potentiel chimique, N l'opérateur nombre total. Les signes $\langle \rangle$ indiquent des moyennes sur l'ensemble grand canonique. La susceptibilité de spin macroscopique est donnée par la relation

$$X = \lim_{\substack{q \rightarrow 0 \\ \omega \rightarrow 0}} X(q, \omega)$$

$$X(q, \omega) = \int d^3 r_1 d^3 r_2 e^{-iq(r_1 - r_2)} X(r_1, r_2, \omega)$$

(q est un vecteur d'onde).

La résolution des équations précédentes est possible, moyennant l'approximation t, qui est adéquate dans les cas où la densité de particules est faible, et où le potentiel d'interaction est à court rayon d'action, quelle qu'en soit la force. Cette approximation est employée ici bien que l'analyse soit faite à une température T, qui est différente de zéro. Elle

est valable, si le nombre de porteurs augmente, mais reste assez faible pour que la probabilité d'avoir plus de deux particules dans le domaine d'interaction soit petite. Le critère quantitatif de cette approximation est ainsi $n^{1/3} a \ll 1$.

n est la densité de particules, a le domaine d'interaction.

Dans le nickel, la longueur de Thomas Fermi, au-delà de laquelle les électrons de conduction font écran aux trous d est de $0,5 \text{ \AA}$, ce qui est inférieur au rayon r de la couche électronique d , qui est de $0,65 \text{ \AA}$; on prend pour a cette dernière valeur; il y a environ 0,6 trou d par atome, d'où $n^{1/3} a \simeq 0,3$. Cette quantité n'est pas très petite devant 1, mais l'approximation sera néanmoins employée.

Dans le cas du cobalt et du fer, cette approximation est de moins en moins valable, car le rayon de la couche d augmente, et le nombre de porteurs aussi.

Le rayon passe de $0,64 \text{ \AA}$ pour le nickel à $0,69 \text{ \AA}$ pour le cobalt, et à $0,79 \text{ \AA}$ pour le fer, le nombre de trous par atome augmente également; il est de 1,7 pour le cobalt et encore supérieur pour le fer.

On obtient finalement dans le cas où l'on néglige toutes les interactions interorbitales et l'effet de la bande de conduction

$$X_I = 2 N \mu_B^2 \sum_{\mu} \frac{F_{\mu}}{1 - U_{\text{eff}}^{\mu} F_{\mu}} \quad (42)$$

Dans cette expression, les quantités F_{μ} , K_{μ} et U_{eff} sont données par les relations :

$$F_{\mu} = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \gamma_{\mu}(\varepsilon) \frac{\partial F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_F} \quad U_{\text{eff}}^{\mu} = \frac{U_{\mu}}{1 + U_{\mu} K_{\mu}} \quad (43)$$

avec :

$$K_{\mu} = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \gamma_{\mu}(\varepsilon) \frac{(1 - F(\varepsilon))^2}{2 \varepsilon}$$

$v_{\mu} \epsilon$ est la densité d'états par atome et par direction de spin pour la bande μ et $f(\epsilon)$ est la fonction de Fermi

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)}}$$

Quand on tient compte des interactions interorbitales l'expression donnant la susceptibilité paramagnétique est :

$$\chi_{II} = 6 N \mu_B^2 \frac{F}{1 - (U_{eff} + 2 J_{eff}) F} \quad (44)$$

F et K sont les mêmes grandeurs que dans le cas précédent, en ne considérant qu'une bande T2g.

$$U_{eff} = \frac{U + (U + 2J) + (U - J) K}{(1 + (U + 2J) K) (1 + (U - J) K)} \simeq \frac{U}{1 + UK} \text{ si } U \gg \frac{2 J^2 K}{1 + (U + J) K}$$

$$J_{eff} = \frac{1}{2} \left[\frac{U' + J}{1 + (U' + J) K} - \frac{U' - J}{1 + (U' - J) K} \right] \simeq \frac{J}{(1 + U' K)^2} \text{ si } U' \gg J \quad (45)$$

3°) Effet de la pression sur la température de Curie du Nickel

a) Interactions interbandes négligées -

La susceptibilité paramagnétique est donnée par la relation 42 :

$$\chi_I = 2 N \mu_B^2 \sum_{\mu} \frac{F_{\mu}}{1 - U_{eff} F_{\mu}}$$

Le métal est paramagnétique quand le produit $U_{eff}^{\mu} \cdot F_{\mu} < 1$. Quand la température décroît, le produit $U_{eff}^{\mu} \cdot F_{\mu}$ augmente et atteint la valeur 1 à la température de Curie ; en ce point la susceptibilité tend vers l'infini ; or X est aussi la dérivée seconde de l'énergie par rapport au champ magnétique, ce qui indique que la transformation de phase est au plus d'ordre 2.

On ne considère pas le cas éventuel d'un arrangement sinusoïdal des spins quand $T > \theta$, car la surface de Fermi du nickel est très différente de celle du chrome, où un tel arrangement existe.

L'équation qui donne X_I semble indiquer qu'une transition se produit dans une bande et non dans les autres ; ceci est artificiel, et résulte de l'hypothèse suivant laquelle les interactions entre les bandes ont été négligées. Le premier pôle qui se produit quand T décroît, met en jeu dans une certaine mesure, toutes les orbitales, puisqu'il y a toujours un mélange d'orbitales dans les vraies fonctions propres des trous. Dans la mesure où les hypothèses sur lesquelles est construit le modèle sont valables, l'expression 42 donnera avec une bonne approximation la forme réelle du premier pôle. Les pôles suivants sont bien sûr sans signification, puisque le système n'est plus paramagnétique.

Si c'est dans une orbitale de symétrie μ_1 qu'intervient le premier pôle, le produit $U_{eff}^{\mu_1} \cdot F_{\mu_1} = 1$ a une signification physique simple : deux trous d de spin opposé qui entrent dans cette orbitale lié à un atome, sentent une répulsion de Coulomb, d'énergie U_{eff} inférieure à U_{μ_1} , à cause de la corrélation d-d. Energétiquement, il serait plus avantageux pour les spins d'être parallèles, car, malgré l'accroissement de l'énergie de bande, l'effet du principe de Pauli les empêcherait d'entrer simultanément sur la même orbitale. U_{eff} représente donc une interaction favorable au ferromagnétisme, F_{μ_1} agissant comme une densité d'états effective.

La condition d'existence du pôle est donc équivalente à poser qu'une transformation de phase a lieu lorsque l'accroissement de l'énergie de bande dû à un renversement de spin est juste égal à la diminution de l'énergie de Coulomb.

On calcule numériquement que $F_{T2g} \gg F_{Eg}$; ceci est évident à l'examen de la figure 2, car presque toute la contribution à F provient du voisinage immédiat du niveau de Fermi ; par contre, les contributions importantes pour K viennent de la

portion vide de la bande. On doit donc s'attendre à ce que

$$K_{T2g} \approx K_{Eg}.$$

Par ailleurs, $U_{T2g} \approx U_{Eg}$ et donc $U_{eff,T2g} \approx U_{eff,Eg}$.

Il résulte de ceci que le premier pole qui apparaît est celui qui concerne la bande T2g :

$$U_{eff,T2g} \cdot F_{T2g} = 1 \quad (46)$$

Que représente l'énergie U ? Cette quantité représente l'énergie nécessaire pour transférer un électron d'un atome à l'autre, en l'absence d'interactions orbitales. Sa valeur dépend beaucoup de l'effet d'écran des électrons de conduction. Quand on tient compte de toutes les interactions, cette énergie de transfert est connue comme étant l'énergie de polarité que l'on peut estimer à partir de données spectroscopiques. On remarque (38) que U est un peu supérieure à cette énergie, moyennée sur les différentes configurations électroniques des atomes (et que U' lui est approximativement égale). En effet, pour une paire d'atomes de nickel bien séparés, et sans électrons s, cette énergie est égale à celle de la réaction



En effectuant la moyenne sur les multiplets de la configuration $3 d^8$, on obtient 13,5 eV ; si les électrons s sont présents, on considère que la réaction est $2(3d^9 4s) \rightarrow 3d^8 + 3d^{10}$ dont le coût énergétique moyen est de 2,7 eV, ce qui conduit à estimer $U = 5$ eV, et $J = 3$ eV. On a proposé une autre (39) valeur pour U, à savoir 7,6 eV. Dans un solide, la densité de charges d'écran est distribuée d'une façon plus dense auprès des atomes, si bien qu'il semble que le coût énergétique qui intervient dans l'estimation de U doive être un peu inférieur à 2,7 eV. Une valeur de U, légèrement inférieure à 5 eV paraît donc vraisemblable.

On peut maintenant calculer le déplacement du pôle de la susceptibilité paramagnétique sous l'effet de la pression. On est conduit à faire les hypothèses suivantes :

a) Les quantités F_{μ} et K_{μ} sont considérées comme étant des fonctionnelles de $v_{\mu}(\epsilon)$, et sont fonction seulement de ϵ et β . Elles ont la forme indiquée ci-dessus (équation 43).

b) La largeur W de la bande d ne dépend que de la distance interatomique R , et varie comme R^{-5} , ainsi qu'il a été montré (40) dans le cas des métaux de transition par l'étude de l'interaction $s-d$. Cela implique que $\frac{d \log W}{d \log V} = -\frac{5}{3}$ ce qui a été vérifié expérimentalement dans le cas du cuivre, et ce qui confirme aussi l'hypothèse suivante :

c) La bande d s'élargit uniformément quand le cristal est comprimé. On suppose que la densité d'états dans chaque bande a la forme : $\gamma_{\mu}(\epsilon) = \gamma_{\mu}^0(\epsilon, W) = \frac{1}{W} g_{\mu}(\frac{\epsilon}{W})$. Cela revient à exprimer que le nombre d'états dans chaque bande reste constant, et indique implicitement que les bandes E_g et T_{2g} s'élargissent à la même vitesse, sans changer leur position relative, et que le bas de la bande reste fixe.

Dans un premier temps on considère un modèle simplifié, pour lequel on introduit deux hypothèses supplémentaires.

d) la présence de la bande de conduction est négligée ; son effet serait de modifier le nombre de trous suivant la compression.

e) on suppose que la force de corrélation est infinie :

$$U_{\mu} \longrightarrow \infty$$

Il en résulte que $U_{\text{eff}}^{\mu} \longrightarrow \frac{1}{K}$. Ceci indique que lorsqu'un porteur est exclu d'un site déjà occupé par un autre de spin opposé dans la même orbitale, son énergie cinétique

augmente de $U_{\text{eff}}^{\mu} \longrightarrow \frac{1}{K_{\mu}}$ car ce porteur est confiné dans un volume plus petit que celui du cristal.

Le pôle définit la température de Curie par la condition $F_{\mu} / K_{\mu} = 1$, soit $d \log F - d \log K = 0$.

Désignons par X , F ou K . On a $dX = \left(\frac{\partial X}{\partial \beta} \right)_{\beta, \epsilon_f} d\beta + X_{\beta} d\beta + X_{\epsilon_f} d\epsilon_f$

$$X_{\beta} \equiv \left(\frac{\partial X}{\partial \beta} \right)_{\beta, \epsilon_f}$$

Calculons dX avec la condition que le nombre de trous reste constant (hypothèse d) ; ce qui permet d'éliminer de

L'hypothèse C permet d'écrire : $dV_{\epsilon} = - [V(\epsilon) + \epsilon V'(\epsilon)]^F d \log W$

$$\text{On obtient alors } dX = - d \log W [X + \epsilon_f X_{\epsilon} - \beta X_{\beta}] + X_{\beta} d\beta + X_{\epsilon} d\epsilon_f$$

La densité totale d'états est

$$\tilde{V}(\epsilon) = 3V_{T_{26}}(\epsilon) + 2V_{\epsilon_g}(\epsilon) \equiv \frac{1}{W} \tilde{g}\left(\frac{\epsilon}{W}\right)$$

Le nombre de trous constant est

$$N_h = \int d\epsilon \tilde{V}(\epsilon) f(\epsilon)$$

Introduisons les quantités $\tilde{F} = \frac{\partial N_h}{\partial \epsilon_f} = \int d\epsilon \tilde{V}(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon_f}$

$$\text{et } \tilde{I} = \frac{\partial N_h}{\partial \beta} = \int d\epsilon \tilde{V}(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \beta}$$

On obtient $d\epsilon_f = \left(\epsilon_f - \beta \frac{\tilde{I}}{\tilde{F}} \right) d \log W + \beta \frac{\tilde{I}}{\tilde{F}} d \log T$

que l'on reporte pour obtenir $d \log X = - (1 - \Lambda_X) d \log W - \Lambda_X d \log T$

$$\text{où } \Lambda_X = \frac{\beta}{X} (X_{\beta} - \frac{\tilde{I}}{\tilde{F}} X_{\epsilon})$$

En reportant dans la relation, on a immédiatement

$$(\Lambda_F - \Lambda_K) (d \log W - d \log T) = 0 \quad (47)$$

soit à θ : $d \log \theta = d \log W = - \frac{5}{3} d \log v$

$$\frac{d \text{Log } \theta}{d \text{Log } V} = - \frac{5}{3} \text{ ou } \frac{d \theta}{d P} = \frac{5}{3} K_0 \theta \quad (48)$$

(K₀ étant la compressibilité)

Ce résultat est facilement applicable à tous les corps et permet une estimation par excès de la variation de la température de Curie avec la pression, à condition que toutes les hypothèses faites soient valables. D'après ce modèle la température de Curie devrait pour les métaux 3d augmenter avec la pression. Or, on constate expérimentalement que ce n'est pas le cas. De plus, la variation calculée est une fonction linéaire de la pression, or nous avons montré qu'il existe pour la courbe $\theta(P)$ une concavité tournée vers l'axe des pressions, visible dès 50 kilobars pour le nickel et que l'on peut prévoir un maximum vers 120 kilobars. En fait, ce modèle n'est valable que pour des variations de volume faibles. C'est en tout état de cause le premier résultat calculé à partir des principes de la mécanique quantique. Pour le nickel, où les hypothèses de départ qui ont été posées sont physiquement valables, l'accord est relativement bon entre le résultat théorique + 0,68°K/kbar et le résultat expérimental + 0,41°K/kbar.

REMARQUE : On peut retrouver le résultat précédent d'une façon très simple, en considérant un modèle à électrons

libres et à bande rectangulaire. La quantité U_{eff} correspond à l'augmentation d'énergie d'un électron qui est exclu d'un volume v . Si V est le volume du cristal $U_{\text{eff}} = E(V-v) - E(v)$

$$= - v \frac{dE}{dv} ; \text{ l'énergie } E \text{ est proportionnelle à } k^2 \text{ et à } v^{\frac{2}{3}}$$

Il en résulte que $d \text{Log } U_{\text{eff}} = -\frac{5}{3} d \text{Log } V$; or $U_{\text{eff}} \longrightarrow \frac{1}{K}$
 quand $U \longrightarrow \infty$ et $K \longrightarrow \frac{a}{W}$ quand $T \longrightarrow 0$; on a donc :

$$d \text{Log } U_{\text{eff}} = d \text{Log } W = -\frac{5}{3} d \text{Log } V$$

ce qui avec la relation 46 donne immédiatement le résultat ⁴⁸.

Supposons maintenant que les interactions interbandes soient toujours négligeables, mais que la force de corrélation soit maintenant finie (U fini).

Le pôle est toujours déterminé par la condition

$$U_{\text{eff}} F_{T2g} = 1$$

soit $d \text{Log } U_{\text{eff}} + d \text{Log } F = 0$

En posant $R = - \frac{d \text{Log } U_{\text{eff}}}{d \text{Log } K} = \frac{UK}{1 + UK}$ on obtient :

$$d \text{Log } F - R \cdot d \text{Log } K = 0.$$

Un calcul analogue au précédent conduit à la relation

$$\frac{d \text{Log } \theta}{d \text{Log } W} = 1 - \frac{1 - R}{\Lambda_f - R \Lambda_k} \quad (49)$$

R est compris entre 0 et 1 ($R = 0$ si $K = 0$, $R = 1$ si $U \rightarrow \infty$). On suppose que U est indépendant du volume et de la température ; cette hypothèse importante ne serait pas du tout valable si cette quantité correspondait à un élément de matrice interatomique, mais U correspond bien à un élément intra-atomi-que.

Plus $d U_{\text{eff}}$ est grand, plus grand est $d \theta$; le fait que R soit compris entre 0 et 1 va donc diminuer la variation de la température de Curie sous l'effet de la pression. On

calcule : si $U = 5 \text{ eV}$ $R = 0,64$ $\frac{d\theta}{dP} = - 0,19^\circ\text{K/kbar}$

si $U = 7,6 \text{ eV}$ $R = 0,73$ $\frac{d\theta}{dP} = + 0,03^\circ\text{K/kbar}$

Cette dernière valeur semble préférable car, en remarquant que le produit $U_{\text{eff}} F$ doit être égal à 1 à la température de Curie, on trouve que U est de 7,8 eV. Le résultat obtenu diffère beaucoup de la valeur expérimentale, la différence ne peut s'expliquer que si l'on inclue les effets interbandes.

b) Effets de la bande de conduction inclus.

On supprime maintenant une seconde restriction. Le nombre de trous n'est pas constant mais varie avec la pression. Cela est dû à la présence de la bande de conduction dont le seul effet important est de modifier la position du niveau de Fermi de la bande d. On la traite dans l'approximation des électrons libres, car on a seulement besoin d'intégrales et de la connaissance de la forme générale de sa dépendance en volume. La compression a pour résultat de diminuer la densité d'états dans la bande de conduction ce qui tend à augmenter le niveau de Fermi dans la bande d. Cependant on trouve que le bas de la bande de conduction descend rapidement quand la pression croît, produisant ainsi une diminution du niveau de Fermi. Ceci produit une augmentation de U_{eff} et conduit à de plus grandes valeurs pour $\frac{d\theta}{dp}$.

Ce n'est plus le nombre de trous qui est constant, mais le nombre total des électrons. On calcule $d\varepsilon_F$ avec cette condition :

On obtient

$$d\varepsilon_F = \frac{1}{\tilde{F} + F_c} dN_c + \frac{\varepsilon_F \tilde{F} - \beta \tilde{I}}{\tilde{F} + F_c} d\log W + \beta \frac{\tilde{I} - I_c}{\tilde{F} + F_c} d\log T$$

$$F_c \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dE V_c(E) \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_F}$$

$$I_c \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dE V_c(E) \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

En utilisant l'approximation des électrons libres pour la bande de conduction, on montre que :

$$d \log X = \left[-(1 - \Lambda'_x + \Omega_x) \frac{d \log W}{d \log V} + \pi_x \left(\frac{\partial \log N_c}{\partial \log V} \right)_{\beta, E_F} \right] d \log V - \Lambda'_x d \log T$$

avec

$$\Lambda'_x \equiv \frac{\beta}{X} \left(X_\beta - X_E \frac{\bar{I}}{\bar{F} + F_c} \right)$$

$$\Omega_x \equiv \frac{X_E F_c E_F}{X (\bar{F} + F_c)}$$

$$\pi_x \equiv \frac{X_E N_c}{X (\bar{F} + F_c)}$$

$$F_c \equiv \frac{V_0}{4 \pi^2} (E_{F(0)} - E_r)^{1/2}$$

$$N_c \equiv \frac{V_0}{6 \pi^2} (\bar{E}_{F(0)} - \bar{E}_r)^{3/2}$$

L'emploi du modèle à électrons libres permet également de montrer que :

$$\left(\frac{\partial \log N_c}{\partial \log V} \right)_{\beta, E_F} = 1 - \frac{F_c}{N_c} \frac{d E_r}{d \log V} = -0,36$$

si on prend pour $d E_r / d \log V$

la valeur calculée pour le cuivre, on obtient finalement

$$\begin{aligned} \frac{d \log \theta}{d \log V} &= \left(1 - \frac{1 - R}{\Lambda'_F - R \Lambda'_K} \right) \frac{d \log W}{d \log V} - \left(\frac{\Omega_F - R \Omega_K}{\Lambda'_F - R \Lambda'_K} \right) \frac{d \log W}{d \log V} + \left(\frac{\pi_F - R \pi_K}{\Lambda'_F - R \Lambda'_K} \right) \left(\frac{\partial \log N_c}{\partial \log V} \right)_{\beta, E_F} \\ &\equiv A_1 + A_2 + A_3 \end{aligned} \quad (50)$$

A_1 représente l'élargissement de la bande d, ce terme apparaît même en l'absence de la bande de conduction ; A_3 représente l'effet des variations dans la bande de conduction sur la position du niveau de Fermi de la bande d, A_2 provient du fait que même si la bande de conduction n'était en rien modifiée par la compression, il y aurait néanmoins un transfert de charges entre elle et la bande d. Les trois termes ont été évalués

dans l'hypothèse où $U = 5$ eV et $U = 7,6$ eV.

$$\begin{aligned}\frac{d\theta}{dP} &= -0,19 - 0,09 + 0,54 = +0,26^\circ\text{K/kbar} & U = 5 \text{ eV} \\ &+ 0,03 - 0,09 + 0,59 = +0,53^\circ\text{K/kbar} & U = 7,6 \text{ eV}\end{aligned}$$

La bande de conduction exerce donc un effet important; le résultat peut être comparé au précédent $\frac{d\theta}{dP} = +0,03^\circ\text{K/kbar}$ ($U = 7,6$ eV). Le mouvement du niveau de Fermi induit par les variations de la bande de conduction change F et K en directions opposées, c'est-à-dire F et U_{eff} dans la même direction, deux effets qui s'ajoutent dans le calcul de $\frac{d\theta}{dP}$; par contre, l'élargissement de la bande d modifie F et K dans la même direction, et produit deux effets qui ont tendance à se contrebalancer dans le calcul de $d\theta/dP$.

On calcule que si on néglige la présence de la bande de conduction, et la variation de U_{eff} avec le volume et la température, $\frac{d\theta}{dP}$ est alors égal à $-1,9^\circ\text{K/kbar}$; c'est la variation de U_{eff} avec l'élargissement de la bande d , plutôt que les effets de la bande de conduction qui joue le rôle le plus important.

On suppose désormais que les effets interbandes ne sont plus négligeables. La susceptibilité est alors donnée par la relation 44. L'équation qui définit implicitement les variations de θ est : $I_{\text{eff}} \cdot F = 1$. On redéfinit $R = \frac{d \log I_{\text{eff}}}{d \log K}$, et l'on suppose que U , U' , J sont des paramètres d'interaction indépendants du volume et de la température. L'effet d'inclure les interactions interbandes est simplement d'augmenter R , et donc $d\theta/dP$. On obtient :

avec $U = 5$ eV	$U' = 3$ eV	$J = 1$ eV	$\frac{d\theta}{dP} = +0,49^\circ\text{K/kbar}$
$7,6$ eV	5 eV	$0,6$ eV	$+0,64^\circ\text{K/kbar}$
$3,9$ eV	3 eV	1 eV	$+0,38^\circ\text{K/kbar}$

$$\begin{aligned} I_{\text{eff}} \cdot F &= 1,04 \\ \text{et} \quad I_{\text{eff}} \cdot F &= 1,06 \\ I_{\text{eff}} \cdot F &= 1,00 \end{aligned}$$

La dernière valeur de U est préférable, car cette quantité a alors été déterminée de façon à ce que le produit $I_{\text{eff}} \cdot F$ soit égal à 1, à la température de Curie. Ce produit varie peu avec la température, et ne permet donc pas le calcul de θ , mais par contre en introduisant la valeur de θ il fournit une équation supplémentaire qui permet de déterminer le troisième paramètre, U en l'occurrence. La valeur ainsi trouvée (3,9 eV) semble correspondre à une valeur probable dans le cristal, ainsi que nous l'avons fait remarquer auparavant.

L'accord entre le résultat théorique, quand tous les effets sont inclus, 0,38°K/kbar, et notre valeur expérimentale, 0,41°K/kbar, est très bon.

La valeur obtenue à l'aide du modèle simplifié ou la variation de la température de Curie, est donnée par la relation $\frac{d\theta}{dP} = \frac{5}{3}$ Ko $\theta = 0,68^\circ\text{K/kbar}$ est trop élevée. Il faut remarquer que la valeur choisie par Lang (33) pour la compressibilité ($640 \cdot 10^{-6}/\text{kbar}$) ne correspond pas à la réalité. Elle est trop élevée pour le nickel.

Cette compressibilité (20) est en réalité de $+ 570 \cdot 10^{-6}/\text{kbar}$ juste au-dessus du point de Curie. On calcule avec cette nouvelle valeur :

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dP} &= + 0,605^\circ\text{K/kbar} \text{ pour le modèle simplifié} \\ &+ 0,33^\circ\text{K/kbar} \text{ pour le modèle complet.} \end{aligned}$$

Il semble que dans le dernier cas, la valeur de $U = 3,9$ eV soit un peu trop pessimiste; l'accord serait meilleur avec une valeur plus élevée de l'ordre de 5 eV.

L'application du modèle simplifié, qui ne requiert pas

la connaissance de la forme de la bande d, n'est pas du tout justifiée, ainsi que nous l'avons signalé précédemment, ni pour le cobalt ni pour le fer. L'estimation que ce modèle permet, est assez éloignée de la réalité. On obtient ainsi :

$$\frac{d\theta}{dP} = + 1,2^\circ\text{K/kbar pour le cobalt}$$
$$+ 0,96^\circ\text{K/kbar pour le fer}$$

alors qu'expérimentalement la valeur déterminée est nulle dans les deux cas. Cette divergence ne doit pas nous surprendre, car les porteurs en particulier, sont très nombreux. Il n'a pas encore été possible de résoudre un hamiltonien d'interaction valable pour ces métaux, où il faut tenir compte des collisions ternaires.

On peut constater que la valeur calculée de l'effet de la pression sur la température de Curie dépend énormément des hypothèses faites. Un calcul complet doit tenir compte de toutes les interactions pour donner un résultat proche de la réalité, et le résultat dépend beaucoup des détails de la forme de la bande. Les mesures de l'effet de la pression sur les températures de Curie peuvent donc fournir des informations précieuses, en ce qui concerne ces détails, et mener ainsi à une meilleure compréhension des propriétés de ces matériaux, ou stimuler les études théoriques nécessaires pour expliquer les désaccords éventuellement observés.

IV - APPLICATION DE LA THEORIE A ELECTRONS ITINERANTS POUR LE

CALCUL DE L'EFFET DE LA PRESSION SUR LA TEMPERATURE DE

CURIE DES ALLIAGES Ni - Fe ET Ni - Co

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les alliages fer-nickel, et les alliages nickel-cobalt, sont représentés sur la figure 3, où l'on a porté, en fonction de la

température de Curie θ , la valeur de la pente initiale corrigée pour tenir compte de l'effet de la pression sur la force électromotrice du thermocouple.

a) alliages nickel-cobalt :

La pente augmente d'abord rapidement de + 0,41 à + 0,60°K/kbar, quand la température de Curie varie de 627 à 700°K environ sous l'effet de l'addition de 5 % de cobalt au nickel. Ensuite, $\left(\frac{\delta \theta}{\delta P}\right)_{P=0}$ croît linéairement avec θ jusqu'à 1130°K, la teneur relative de cobalt étant alors de 55 %.

Une chute rapide de $\delta \theta / \delta P$ se produit alors, la valeur de la pente passe de 0,89°K/kbar, à 0, tandis que θ augmente jusqu'à 1400°K, température de Curie du cobalt pur.

b) alliages fer-nickel :

Le comportement des alliages fer-nickel est complètement différent : la pente $d\theta/dP$ augmente d'abord très fortement, passe par un maximum à 810°K ($d\theta/dP = 0,80^\circ\text{K/kbar}$), puis diminue très rapidement et s'annule pour la température de Curie maximale des alliages fer-nickel de structure cfc (880°K). La valeur de la pente initiale des variations du point de Curie sous l'effet de la pression devient alors négative, et croît rapidement en valeur absolue (l'échelle est multipliée par cinq) quand la teneur relative en fer augmente jusqu'à une valeur limite de 70 % ; pour des teneurs supérieures, les alliages ont une structure cubique centrée.

Sur la figure 3, nous avons également reporté, à titre de comparaison, les résultats obtenus par OKAMOTO (41) et al. pour les alliages nickel-cuivre.

Pour interpréter nos résultats, on suppose que le calcul de la susceptibilité paramagnétique (paragraphe III), effectué pour un cristal pur est encore valable pour des

alliages bien que ceux-ci ne constituent pas un système périodique.

Le modèle simplifié, obtenu dans la limite des très fortes corrélations présente l'avantage important de ne pas faire intervenir la forme de la bande d. Rappelons que l'on obtient dans cette hypothèse, (relation 48) :

$$\frac{d \theta}{d P} = \frac{5}{3} K_0 \theta$$

K_0 est la compressibilité ; elle vaut $0,57.10^{-3}/\text{kbar}$ pour le nickel pur⁽²⁰⁾ ; on ne la connaît pas pour les alliages nickel-cobalt, mais celle du cobalt étant un peu inférieure, $0,54.10^{-3}/\text{kbar}$, on prendra pour ces alliages une valeur approximative de $0,56.10^{-3}/\text{kbar}$. La compressibilité d'un alliage de fer et nickel contenant 30 % de nickel a été déterminée au-dessus du point de Curie (29) : à 400°K , elle est de $0,64.10^{-3}/\text{kbar}$, et nous adopterons cette valeur comme étant celle de la compressibilité moyenne de ces alliages.

Le modèle simplifié conduit aux droites portées sur la figure 3. On constate que pour les alliages nickel-cobalt, l'accord entre résultats expérimentaux et résultat théorique est excellent dans un large domaine de composition, qui s'étend de 5 à 55 % de cobalt. Il existe cependant un léger écart, car le rythme d'augmentation de $d\theta/dP$ avec θ , mesuré, est un peu inférieur à celui prévu. Il est possible que ce soit la compressibilité qui diminue légèrement. Au-delà de 1130°K , il y a par contre, un désaccord évident, $d\theta/dP$ diminuant au lieu d'augmenter. Il semble que l'on puisse attribuer la cause de cette divergence au fait que l'approximation t sur laquelle repose le calcul de la susceptibilité paramagnétique n'est

alors plus valable. En effet, on a vu que cette approximation n'est justifiée que lorsque est remplie la condition $n^{1/3} \ll 1$ (n est la densité de porteurs, et a le rayon d'action du potentiel d'interaction) car on peut alors négliger les collisions ternaires. Or, quand la teneur relative en cobalt (ou en fer) augmente, la densité de porteurs n augmente et le rayon d'action a aussi. C'est la raison pour laquelle, pour le fer comme pour le cobalt, la théorie devient inapplicable.

Pour les alliages fer-nickel, on n'obtient pas un comportement analogue à celui prévu par le modèle simplifié, si ce n'est au voisinage du maximum de $d\theta/dP$ qui se rapproche de la valeur prévue par ce modèle.

Pour examiner plus en détails le comportement des variations de la température de Curie des alliages sous l'effet de la pression, il est nécessaire de connaître leur structure de bandes, pour pouvoir tenir compte des différentes interactions. Le calcul de la densité d'états est très difficile pour un système non périodique, aussi utilise-t-on fréquemment un modèle à bande rigide. Ceci revient à supposer que la courbe de la densité d'états par atome d'un cristal pur A, reste la même quand on ajoute des atomes d'un type différent B, le défaut ou l'excès des électrons des atomes B, par rapport aux atomes A, étant également réparti sur tous les sites ; le seul changement effectif par rapport au métal pur est alors un déplacement du niveau de Fermi dans la bande. Dans le cas des alliages nickel-cuivre, Lang (34) a montré que l'emploi de ce modèle conduit à des résultats contraires à ceux observés : la valeur calculée de la pente $d\theta/dP$ croît quand la concentration en cuivre

augmente, alors que c'est l'inverse que l'on observe. Il a montré que l'emploi d'un modèle à polarité minimale permet, par contre, d'expliquer les résultats expérimentaux.

Dans ce dernier modèle chaque atome garde la configuration originelle qu'il avait dans le cristal pur. La signification physique de la différence de comportement dans les deux cas est simple : dans le modèle à bande rigide, le nombre de porteurs diminue, quand la teneur en cuivre augmente, le cuivre ayant un électron de plus que le nickel, si bien que l'énergie de corrélation U_{eff} diminue ; au contraire, cette énergie augmente dans le second modèle, car le nombre de sites interdits devient plus élevé. Pour les alliages fer nickel, ou nickel-cobalt, la différence sera beaucoup moins importante ; en effet, dans les deux cas U_{eff} croît, car c'est soit le nombre de porteurs, soit le nombre de sites interdits qui augmente.

Un modèle à bande rigide permet difficilement d'expliquer la différence de comportement entre les deux séries d'alliages ; en effet, on devrait observer si un tel modèle était valable, le même comportement mais dans un domaine de composition deux fois plus restreint pour les alliages de fer que pour les alliages de cobalt. L'analyse du modèle complet comprenant toutes les interactions, est beaucoup plus complexe que dans le cas des alliages nickel-cuivre, si on adopte le modèle à polarité minimale. En effet, dans le cas des alliages nickel-cobalt, et nickel-fer, il faut tenir compte de la présence du niveau de Fermi virtuel du fer ou du cobalt, ce qui n'est pas le cas, pour les alliages nickel-cuivre où le niveau de Fermi du cuivre est trop éloigné de la région d'intérêt qui est le

pic de la densité d'états, situé près de l'origine.

V - ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS CONCERNANT LES
ALLIAGES Fe-Ni A PARTIR D'UN MODELE A 2 ETATS ELEC-
TRONIQUES POUR LE FER γ .

Dans le cas de ces alliages, il est possible de procéder de façon différente, en supposant l'existence de deux états électroniques pour le fer γ et en admettant que dans les alliages, le fer et le nickel gardent le moment atomique qu'ils avaient dans le cristal pur. Cette hypothèse permet, en particulier, de déterminer la transformation $\alpha - \gamma$ du fer (42), et de calculer l'aimantation des alliages (43). Voyons tout d'abord quelles sont les raisons qui ont conduit à supposer la présence de deux états dans le fer γ .

L'étude des alliages de structure cubique à faces centrées, du fer avec le nickel, le palladium ou le platine, montre que le moment magnétique de l'atome de fer est élevé, de l'ordre de $2,8 \mu_B$; d'autre part, l'extrapolation du paramètre cristallin de ces alliages donne pour le fer pur $3,64 \text{ \AA}$ environ. Par contre, dans les alliages du fer avec le cuivre, le manganèse, le carbone ou l'azote, alliages qui ont la même structure c.f.c., le moment de l'atome de fer paraît plus faible, de l'ordre de $0,5 \mu_B$, et le paramètre cristallin extrapolé pour le fer est d'environ $3,56 \text{ \AA}$.

Ceci conduit à penser que l'on se trouve en présence de deux espèces de fer γ , de structure c.f.c, (le fer α est cubique centré), et l'on passe d'une espèce à l'autre par transfert d'un electron d'une demi-bande d à l'autre. On aurait

alors, une variation du moment égale à $2 \mu_B$ ce qui est proche de $2,3 \mu_B$, valeur que l'on observe, la différence pouvant être due à une contribution orbitale ou à une polarisation d'échange différentes. L'apparition de deux paramètres cristallins différents pour un même métal, serait due à la stabilisation de structures électroniques différentes par adjonction d'autres éléments au fer. Outre le cas du fer γ , l'existence possible de deux paramètres cristallins différents a déjà été signalé (44) pour le cobalt, le cerium et le lanthane.

Ce modèle à 2 états électroniques a été utilisé par KAUFMAN, CLOUGHERTY et WEISS (42) pour la détermination de la frontière $\alpha-\gamma$ du fer en fonction de la pression et de la température, et les résultats obtenus représentent bien ce que l'on observe expérimentalement. Comment détermine-t-on cette frontière ? La différence d'énergie libre entre les deux phases α et γ étant au maximum de 0,1 eV par atome, il est difficile d'obtenir le résultat par un calcul quantique. On effectue alors un calcul thermodynamique de l'énergie libre F et de l'enthalpie H à partir de la connaissance de la chaleur spécifique. Celle-ci comprend 3 termes :

$$C_p = C_v \left(\frac{\Theta}{T} \right) (1 + 10^{-4} T) + \gamma T + C_p^r$$

Le premier terme correspond à la chaleur spécifique du réseau, Θ est la température de Debye, le second terme est la chaleur spécifique électronique, et le dernier représente la chaleur spécifique magnétique. Les températures de Debye, et les chaleurs spécifiques électroniques sont identiques pour les phases α et γ (42).

La différence d'énergie libre $\Delta F(T)$ entre les

deux phases, qui est nulle à la transition, provient donc uniquement du terme magnétique.

La chaleur spécifique magnétique de la phase est déterminée en soustrayant de la chaleur spécifique totale mesurée, les valeurs calculées pour la chaleur spécifique électronique et celle du réseau.

La chaleur spécifique magnétique de la phase est calculée d'après ce modèle à deux états (45) et s'écrit :

$$C_P^M = \frac{R \left(\frac{\Delta E}{RT} \right)^2 \frac{g_0}{g_1} \exp \frac{\Delta E}{RT}}{\left(1 + \frac{g_0}{g_1} \exp \frac{\Delta E}{RT} \right)^2}$$

$E = E_{\gamma_0} - E_{\gamma_1}$ étant la différence d'énergie entre les 2 états et g_0 et g_1 leur dégénérescence, les quantités g_0 , g_1 , ΔE sont évaluées à partir d'autres propriétés de la solution. On trouve $E = 820$ cal/mol.

$$g_0/g_1 = 0,559 \text{ et } H^Y(0^\circ K) = 1303 \text{ cal/mol.}$$

On peut calculer $F_{\alpha-\gamma}(T)$

Pour obtenir $F_{\alpha-\gamma}$ en fonction de la pression, il faut introduire des données volumétriques. Les volumes molaires des phases α et γ ont été déterminés en fonction de la température ; on les écrit en tenant compte du fait que les coefficients de dilatation thermique des deux phases sont égaux, ce qui est vérifié à haute température, et paraît normal puisque les températures de Debye des deux phases sont identiques.

Par ailleurs, le volume de la phase γ est donnée par :

$$V_\gamma = (1 - y) V_{\gamma_0} + y V_{\gamma_1}$$

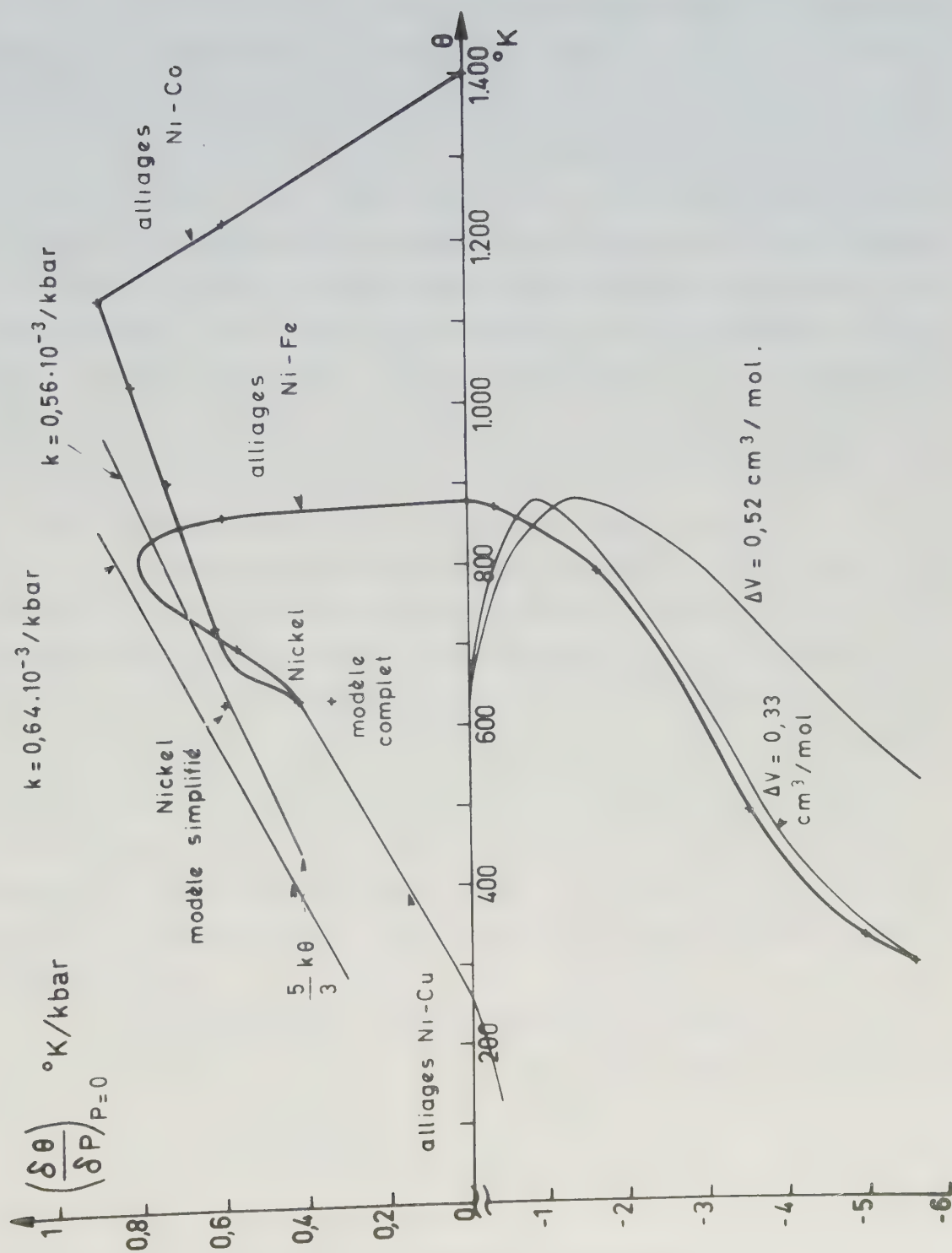


FIGURE 3

Pente $\frac{d\theta}{dP}$ en fonction de θ

$y_1 - y = g_1/g \cdot \exp(-\frac{\Delta E}{RT})$, y est la population du niveau d'énergie le plus élevé de volume V_{r_1}

On constate que y varie très lentement avec la température si bien que V_{r_0} et V_{r_1} dépendent de la température de la même façon que V_α , mais cette variation ne permet cependant pas de calculer V_{r_0} et V_{r_1} . En supposant que la variation de volume à la transition ne dépende pas de la pression, on peut alors calculer $\Delta F_{\alpha-\gamma}$ (P,T). Connaissant le point à pression ordinaire et un point à une pression donnée, on détermine ainsi V_{r_0} et V_{r_1} . Le point de référence choisi est 50 kbar et 915°K ; on obtient ainsi $V_{r_0} = 6,695 \text{ cm}^3/\text{mol.}$, et $V_{r_1} = 7,216 \text{ cm}^3/\text{mol.}$

On peut alors déterminer toute la courbe $\alpha-\gamma$ l'accord avec l'expérience est très satisfaisant.

La présence de deux états dans le fer γ ne permet pas seulement de déterminer la frontière $\alpha-\gamma$ du fer. WEISS (43) a montré que l'on peut calculer à partir de ce modèle, dans le cas des alliages c.f.c fer-nickel où l'on a suffisamment de données, la variation avec la température du paramètre cristallin, de l'aimantation. Il est également possible de déterminer l'effet de la pression sur la température de Curie. Pour faire ce calcul, on suppose que l'écartement des niveaux du fer γ est modifié par la présence des atomes de nickel. Pour le fer pur, c'est l'état γ_0 antiferromagnétique qui a le plus petit volume, et l'énergie la plus faible ; l'état γ_1 de plus grand volume et d'énergie plus élevée peut cependant être excité thermiquement ($\Delta E = E_{\gamma_0} - E_{\gamma_1} = -0,037 \text{ eV}$).

On suppose que la différence d'énergie prise en valeur algébrique augmente quand on ajoute du nickel, et qu'elle s'annule quand la teneur en nickel est de 29 % environ.

En effet, on constate alors une variation très brutale de l'aimantation à saturation absolue, et, par ailleurs, le champ hyperfin augmente lui aussi très rapidement. Quand la teneur en nickel croît de 29 à 85 %, l'écart en énergie devient positif (c'est le niveau γ_1 de grand volume qui est alors stable) puis n'augmente plus que lentement quand on se rapproche du nickel ; cette variation paraît très vraisemblable, car quand la teneur en nickel dépasse 85 % dans l'alliage supposé ordonné, les atomes de fer ne sont plus proches voisins. La courbe ΔE en fonction de la concentration a été ajustée par WEISS, pour représenter des résultats connus.

A partir de ce modèle, le paramètre cristallin des alliages fer-nickel est calculé en fonction de la température en supposant que la loi de Végard est valable. Ce calcul montre que, pour l'alliage dont la teneur en nickel est de 34,3 %, le coefficient de dilatation thermique est nul au voisinage de la température ambiante. Le niveau de volume élevé est alors stable, mais le niveau de faible volume peut être excité thermiquement, ce qui donne une contribution qui diminue et peut même annuler celle due au réseau. C'est l'effet Invar.

Par ailleurs, Weiss a proposé une équation semi empirique pour calculer la température de Curie des métaux de transition et des alliages c.f.c (43).

$$\theta = 113,5 |Z\uparrow - Z\downarrow| \log(\tau + 1)$$

$Z\uparrow$ est le nombre de plus proches voisins dont les spins sont alignés dans la direction favorisée par le signe de l'intégrale d'échange : $Z\downarrow$ est le nombre de ceux dont le spin est en sens inverse. τ est le nombre d'élec-

trons non appariés.

Cette expression permet de calculer la température de Curie pour un nombre très important de corps, et l'accord avec les données expérimentales est excellent.

Dans le cas des alliages c.f.c de fer-nickel, on suppose que le moment sur chaque atome de nickel est de $0,6 \mu_B$ et que les atomes de fer se trouvent dans l'état γ_0 ou γ_1 . On a alors :

$$G_{\text{moy.}} = 0,6x + \frac{2,8(1-x)g}{1+g} + \frac{0,5(1-x)}{1+g}$$

$$(Z\uparrow - Z\downarrow)_{\text{moy}} = 12 \left(1 - \frac{2(1-x)}{1+g}\right) \left(1 - \frac{1-x}{1+g}\right)$$

évalué à $T = \theta$

$$0,29 \ll x \ll 1$$

x étant la teneur en nickel et $g = \exp \frac{\Delta E - P\Delta V}{RT}$

La première de ces deux équations, évaluée à $T = 0$ donne l'aimantation à saturation absolue, et représente bien les résultats expérimentaux. Elle permet également de calculer l'aimantation en fonction de la température et explique les déviations importantes que l'on observe par rapport à la fonction de Brillouin, quand la teneur en fer est importante.

La température de Curie calculée à partir de ces trois expressions est en très bon accord avec celle que l'on peut observer ; le maximum de θ pour 68 % de nickel, est, en particulier bien reproduit. Il est évidemment possible de calculer alors l'effet de la pression sur la température de Curie. La pression intervenant par l'intermédiaire du facteur g .

Nous avons calculé l'expression de la dérivée :

$$\frac{d\theta}{dP} = -1360 \frac{1-x}{(1+g)^3} g \frac{\Delta V}{k\theta} \left[\left(3(1+g) - 4(1-x) \right) \text{Log}(\sigma+1) + \frac{2,3}{\sigma+1} \left(1+g - 3(1-x) + 2 \frac{(1-x)^2}{1+g} \right) \right]$$

Les valeurs que l'on obtient sont indiquées dans le tableau suivant, et rapportées sur la figure 3.

teneur en nickel	ΔE en eV	θ °K	$\sigma + 1$ à $T = \theta$	calc. $\frac{d\theta}{dP}$ $\theta_0/kbar$	exp. $\frac{d\theta}{dP}$	calc. $\frac{d\theta}{dP}$ $v=0,33 \text{ cm}^3/\text{mol}$
0,3	0,005	300	2,42	- 8,7	- 4,8	- 5,5
0,35	0,03	530	2,51	- 5,5	- 3,5	- 3,5
0,40	0,05	660	2,51	- 4,15	- 2,6	- 2,65
0,50	0,75	800	2,40	- 2,9	- 1,6	- 1,85
0,60	0,096	870	2,28	- 1,9	- 0,6	- 1,2
0,70	0,113	890	2,12	- 1,27	0	- 0,82
0,80	0,123	850	1,97	- 0,82	+ 0,64	- 0,52
0,90	0,128	760	1,79	- 0,32	+ 0,60	- 0,2
1	0,130	640	1,60	0	+ 0,41	0

La valeur de ΔV utilisée pour le calcul, déterminée à partir de la courbe $\alpha - \gamma$ du fer pur, est de $0,52 \text{ cm}^3/\text{mol}$. (42), ce qui correspond à $0,535 \text{ meV/kbar}$.

Ce modèle explique assez bien les résultats observés quand la teneur en fer est suffisamment importante. Compte tenu de toutes les hypothèses faites, l'accord est malgré tout assez satisfaisant.

Un calcul récent de $\frac{d\theta}{dP}$ a été effectué en utilisant la théorie du champ moléculaire pour un corps ferromagnétique à électrons collectifs. Dans le cas considéré, celui d'un

alliage contenant 30 % de nickel, on trouve un résultat compris entre - 12 et - 19°K/kbar (46). Les variations sont encore plus grandes que celles que nous avons calculées.

Le modèle utilisé ici est cependant insuffisant. Il ne rend évidemment pas compte de la variation de l'aimantation sous l'effet de la pression à $T = 0^\circ\text{K}$, puisque c'est un modèle à excitation thermique, ni de la variation de la température de Curie du nickel sous l'effet de la pression. En remarquant que la valeur de ΔE influe relativement peu sur celle de $\frac{d\theta}{dP}$ (si pour $x = 0,3$, ΔE double, la variation est de 10 % seulement, pour $x = 0,50$, une augmentation de 20 % de ΔE réduit $\frac{d\theta}{dP}$ de 10 %), et que les courbes calculées et expérimentales ont le même aspect, on peut se demander si la valeur de la différence des volumes des deux états du fer est bien adéquate. Une valeur réduite de 30 % soit

$\Delta V \simeq 0,34 \text{ meV/kbar}$ ($0,33 \text{ cm}^3/\text{mol}$) donnerait les résultats indiqués, ce qui compte tenu de ce qui précède, paraît très satisfaisant.

Il serait intéressant de recalculer la frontière du fer pur avec cette nouvelle valeur, mais pour celà, il faut revoir toutes les données volumétriques, et utiliser un point de référence situé sur la frontière $\alpha - \gamma$ que nous avons déterminée.

VI - ALLIAGES FER-RHODIUM.

Nous avons vu au chapitre III, que les alliages fer-rhodium présentent au voisinage de la composition équiatomique, un cas intéressant d'isomorphisme, les trois phases antiferro, ferro, et paramagnétique ayant la même structure cristalline. Par ailleurs, à partir de mesures sous pression

hydrostatique, l'existence d'un point triple entre les trois frontières AF - F, F - P, et AF - P a été admis, et la nature de la transition AF - P, située au-delà du point triple, a fait l'objet de diverses suppositions, car selon sa nature on peut infirmer ou confirmer la validité des théories qui doivent expliquer ces transitions.

D'autres cas d'isomorphisme ont été signalés, en particulier celui du Cérium. La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ du Cérium se termine en un point critique vers 20 kbar. Au-delà de ce point critique, on peut passer continuellement d'une phase à l'autre. Dans le cas des alliages fer-rhodium, si l'isomorphisme spatial est complet, il n'en est pas de même en ce qui concerne les structures magnétiques.

De chaque côté de la transition, ces structures sont ordonnées et très différentes, l'une étant antiferromagnétique et l'autre ferromagnétique, ce qui semble exclure la possibilité d'observer un point critique analogue à celui du Cérium. Si au point triple la transformation AF - P est effectivement du premier ordre (ΔV et ΔS différents de zéro), sa rencontre avec le point de Curie est tout à fait analogue à celle que nous avons observée dans le cas du fer : il n'y a pas de point anguleux sur la frontière AF - F ou P, c'est la simple jonction d'une transformation de phase du premier ordre avec une transformation de phase du second ordre.

Si au contraire ΔV et ΔS s'annulent au point triple, celui-ci est un point singulier et la transformation AF - P est alors du second ordre, sa pente peut alors être différente de celle de la transformation AF - F, produisant ainsi l'apparition d'un point anguleux.

Nos expériences (chapître II § VIII) ont confirmé l'existence d'un point triple, mais celui-ci est situé à plus haute pression que prévue ; elles ont, par ailleurs, permis d'affirmer que la transformation AF - P est du premier ordre, car il existe une chaleur latente de transformation, et enfin elles ont montré qu'il n'y a pas de point anguleux sur la frontière A F - F ou P.

A l'aide de la théorie de Landau, concernant les transformations de phases du second ordre, et d'arguments fondés sur la théorie des groupes, Hargitai a calculé les différents états (47) que l'on peut atteindre à partir de l'état paramagnétique. De tous les états possibles, il n'en existe qu'un seul où les moments atomiques du fer et du rhodium sont non nuls et alignés, c'est l'état ferromagnétique. Pour tous les états antiferromagnétiques le moment atomique du rhodium est nul et l'un de ces états correspond précisément à la structure trouvée par diffraction des neutrons (48) (49). Hargitai en conclut que la transformation antiferromagnétique située au-delà du point triple est du second ordre.

L'inversion d'échange, théorie établie par Kittel (50) pour expliquer les propriétés de $Mn_{2-x}Cr_xSb$ a été appliquée aux alliages fer-rhodium. On suppose que le cristal peut se diviser en deux sous réseaux, que le couplage entre ceux-ci est une fonction linéaire d'un paramètre cristallin, et que pour une valeur critique de ce paramètre l'intégrale d'échange s'annule et change de signe. On a ainsi d'un côté de la frontière un état antiferromagnétique et de l'autre un état ferromagnétique. On suppose en outre que l'aimantation de ces sous-réseaux ne varie pas. Il est facile

d'écrire l'énergie libre d'un tel cristal :

$$F = \frac{1}{2} R V (a - a_T)^2 - \rho (a - a_c) M_A \cdot M_B$$

Dans cette expression M_A est l'aimantation du sous réseau A. M_B est l'aimantation du sous réseau B.

a est le paramètre cristallin
 a_c est la valeur critique de ce paramètre pour lequel l'intégrale d'échange s'annule.

a_T est la valeur du paramètre cristallin à la température T s'il n'y avait pas d'interaction d'échange ($M_A \perp M_B$)

ρ est la dérivée de l'intégrale d'échange par rapport au paramètre cristallin.

La condition d'équilibre est $\partial F / \partial a = 0$, ce qui permet de calculer :

$$a = a_T + \rho \frac{M^2}{R}$$

(on suppose que $M_A = M_B$)

On en déduit la discontinuité :

$$\Delta a = \frac{2 \rho M^2}{R} \quad (a^2 \cdot R \text{ est une constante}$$

élastique).

On peut également relier les pentes des transformations et l'on obtient :

$$\left(\frac{\partial T_0}{\partial H} \right)_P = - \frac{a R}{\rho M} \left(\frac{\partial T_0}{\partial P} \right)_H$$

La discontinuité du paramètre cristallin à la transition est ainsi proportionnelle au carré de l'aimantation. Près du point de Curie M^2 diminue d'une façon approximativement linéaire avec T , et s'annule au point de Curie. Il en

résulte qu'au point triple on ne devrait pas avoir de discontinuité du paramètre cristallin ou du volume, la transition antiferromagnétique-paramagnétique devrait donc être du second ordre. Ceci est contraire à ce que nous avons observé. Est-il possible de modifier la théorie par inversion d'échange pour qu'elle rende compte des résultats expérimentaux ?

Dans la théorie originale, on fait l'hypothèse que l'intégrale d'échange ne dépend que d'un seul paramètre cristallin, ceci n'est pas le cas dans les alliages fer-rhodium, mais on peut alors supposer que cette intégrale dépend du volume, et celà ne modifie pas les conclusions précédentes. On fait également l'hypothèse que l'aimantation des deux sous réseaux reste constante. Ceci n'est pas exact pour ces alliages. Il y a en réalité quatre sous réseaux, deux pour le fer, et deux pour le rhodium. Pour le fer, l'aimantation diminue peu (moins de 10 %) au passage de l'état antiferromagnétique à l'état ferromagnétique et l'hypothèse précédente est valable, mais ce n'est pas du tout le cas pour le rhodium. En effet, il semble que le moment passe d'une valeur nulle dans l'état antiferromagnétique à une valeur d'un magnéton de Bohr dans l'état ferromagnétique. Il est donc essentiel de tenir compte des variations de l'aimantation des sous réseaux du rhodium. Par ailleurs, on a fait remarquer (32) que la variation d'entropie à la transition est bien supérieure à celle que l'on peut calculer si cette variation était uniquement due au réseau. On peut supposer que le champ d'échange induit un moment dans les atomes de rhodium : dans l'état antiferromagnétique le champ d'échange résultant est nul sur les atomes de rhodium, car ceux-ci se trouvent entourés de 8 atomes de fer, distribués quatre par quatre sur deux réseaux quadratiques,

mais dans le premier les spins sont alignés dans un sens, et dans le second dans le sens opposé ; par contre, dans l'état ferromagnétique, le champ d'échange sur les atomes de rhodium n'est pas nul.

Il faut donc, pour toutes les raisons indiquées ci-dessus, penser que la théorie par inversion d'échange ne peut tout au moins dans son état actuel, expliquer la nature de la transformation AF - F. Il est possible que la théorie de Hargitai soit correcte, malgré que la transformation AF - P observée soit du premier ordre. En effet, pour cette transformation d'une structure magnétique ordonnée à une structure magnétique non ordonnée, l'existence d'un point critique des transformations du second ordre est possible. Il se peut que ce point se trouve à une pression supérieure à celle que nous pouvions atteindre. L'application de pressions plus élevées ou l'étude d'un alliage, où la phase ferromagnétique serait diminuée ou totalement éliminée (par adjonction d'iridium par exemple) permettrait peut être d'observer effectivement ce point critique.

CONCLUSION

Les variations des diverses grandeurs, aimantation, volume, température de Curie sous l'effet de la pression peuvent être reliées entre elles grâce aux lois de la thermodynamique. L'accord avec l'expérience est en général réalisé, mais les marges d'incertitudes sont élevées, car les variations sont faibles et difficiles à déterminer avec précision. Cependant la situation n'est pas claire en ce qui concerne le fer et le cobalt ; des études supplémentaires seraient nécessaires, même

à pression ordinaire.

Dans le cas des métaux et alliages de transition, une théorie très récente à électrons itinérants permet de calculer, à l'aide de la mécanique quantique, l'effet de la pression sur la température de Curie, mais seulement dans un cas favorable quand le nombre de protecteurs est faible, ce qui est en particulier bien réalisé pour le nickel. Un modèle simplifié donne un résultat indépendant de la forme de la bande d, un modèle plus réaliste tenant compte de toutes les interactions, fournit un résultat plus proche de la réalité, mais dans les deux cas, la relation obtenue montre une variation linéaire de θ en fonction de la pression. Or, nos expériences ont montré que ceci n'est pas exact. En effet, la température de Curie passe dans beaucoup de cas par un maximum que l'on a déterminé soit directement, soit indirectement par extrapolation.

La présence de maxima dans le diagramme P - T de ces alliages paraît être assez fréquente, tout comme l'est maintenant celles des maxima sur les courbes de fusion dont l'existence avait été contestée pendant de nombreuses années. Jusqu'à présent, seule la courbe de Bethe permet de penser que de tels maxima peuvent exister, mais on a vu combien cette courbe peut être sujette à caution, et de quelle manière approximative elle rend compte des faits. Il serait souhaitable d'accroître le nombre des expériences sur des matériaux variés comme celui des travaux théoriques consacrés à ce sujet.

On note d'ailleurs que l'année 1969 a vu l'apparition de quelques tentatives d'explication de l'effet de

la pression pour les alliages, ceux du type invar en particulier. On peut espérer que ce mouvement ira en s'amplifiant. Un calcul à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique reste cependant difficile, car l'énergie de compression fournie au matériau est faible de l'ordre de 0,01 à 0,1 eV/atome. Le résultat obtenu dépend donc beaucoup des détails de la structure de bande, et la pression est un moyen extrêmement fin pour étudier ces détails.

En ce qui concerne les alliages fer-nickel à forte teneur en fer, nous avons vu que l'existence de deux états électroniques pour le fer γ semble pouvoir rendre compte des résultats observés. Il faudrait cependant multiplier les expériences pour confirmer cette hypothèse.

Dans le cas des alliages fer-rhodium, nos expériences ont montré que la théorie d'inversion d'échange utilisée pour expliquer la transition antiferromagnétique-ferromagnétique n'est certainement pas applicable. Ceci n'avait pu être montré par des expériences sous des pressions plus modérées.

En conclusion, il semble souhaitable que les travaux entrepris soient poursuivis aussi bien sur les alliages des métaux de transition 3 d, que sur d'autres corps où la nature de l'échange est différente, de façon à aider à une meilleure compréhension du phénomène coopératif que constitue le magnétisme sous diverses formes : ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

- 1 - P.W. BRIDGMAN, The Physics of high pressure. Bell and Sons Ltd - London (1958)
- 2 - P. WEISS, J. de Phys. (1907), 4, 667.
- 3 - W. HEISENBERG, Z. Physik. (1928), 49, 619.
- 4 - P.A.M. DIRAC, Proc. Roy. Soc., (1929), 123 A, 714.
- 5 - H. BETHE, Z. Physik., (1931), 71, 205.
- 6 - L. NEEL, Ann. Phys., (1937), 8, 237.
- 7 - R. BOZORTH, Magnetism. D. Van Nostrand Co., New York (1951).
- 8 - L. PATRICK, Phys. Rev., (1954), 93, 384.
- 9 - D.B. Mc WHAN, A.L. STEVENS, Phys. Rev., (1965), 139 A, 682.
- 10 - W. HEITLER, F. LONDON, Zeit. F. Physik., (1927), 44, 455.
- 11 - N.D. LANG, H. EHRENREICH, Phys. Rev., (1968), 168, 605.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- 1 - WEISSMUTH, Sitz. Akad. Wiss. Zu. Wien., 1882, 86, 559.
- 2 - H. TOMLINSON, Proc. Roy. Soc., 1889, 42, 224.
- 3 - H. NAGAOKA, K. HONDA, Phil. Mag., 1898, 5, 261.
- 4 - F.C. FRISBIE, Phys. Rev., 1904, 18, 432.
- 5 - P.W. BRIDGMAN, The Physics of High Pressures - Bell and Sons - London 1958.
- 6 - L.H. ADAMS, J.W. GREEN, Phil. Mag., 1931, 12, 361.
- 7 - R.W. GORANSON, Sci. Month. 1940, 11, 524.
- 8 - C.S. YEH, Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 1925, 60, 503.
- 9 - R.L. STEINBERGER, J. Appl. Phys., 1933, 4, 153.
- 10 - A. MICHELS, A. JASPER, J. STRIJLAND, J. Physica, 1937, 4, 1007.
- 11 - H. EBERT, A. KUSSMANN, Physik., 1937, 38, 437.
- 12 - A. MICHELS, S.R. DE GROOT, Physica, 1950, 16, 249.
- 13 - L. PATRICK, Phys. Rev., 1954, 93, 384.
- 14 - A. MICHELS, J. DE BOER, Physica, 1938, 5, 775.
- 15 - A. MICHELS, J. STRIJLAND, Physica, 1941, 8, 53.
- 16 - N.P. GRAZHDANKINA, Sov. Phys. JETP, 1957, 33, 1524.
- 17 - N.P. GRAZHDANKINA, K.P. RODIONOV, Sov. Phys. JETP, 1963, 16, 1429.
- 18 - N.P. GRAZHDANKINA, YU, S. BERSHENEN, Sov. Phys. JETP, 1967, 24, 702.
- 19 - K.H. VON KLITZING, J. GIEELSEENN, Z. Physik. 1958, 150, 409.
- 20 - K. WERNER, Ann. der Phys., Leipzig, 1959, 7, 403.

- 21 - T. KANEKO, J.Phys. Soc. Japan, 1960, 15, 2247.
- 22 - T. KANEKO, T. HIRONE, K. HONDO, J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, 65.
- 23 - D.S. RODBELL, Progress in Very High Pressure Research. J. Wiley, 1961.
- 24 - D. BLOCH, R. PAUTHENET, C. R. Acad. Sci. Paris, 1962, 254, 1222.
- 25 - D. BLOCH, Ann. Phys., 1965, 14, 93.
- 26 - D. BLOCH, F. CHAISSE, R. PAUTHENET, J. Appl. Phys., 1966, 37, 1401.
- 27 - D. BLOCH, F. CHAISSE, R. PAUTHENET, C.R. Acad. Sci. Paris, 1966, 262, 404.
- 28 - D. BLOCH, J. Appl. Phys., 1967, 38, 1029.
- 29 - P. LANDRY, R. STEVENSON, Canad. J. Phys., 1963, 41, 1273.
- 30 - C.L. FOILES, C.T. TOMIZUKA, J. Appl. Phys., 1965, 36, 3839.
- 31 - P.C. SOUERS, G. JURA, Science, 1964, 145, 575.
- 32 - L.D. LIVSHITZ, YU, S. GENSHAFT, Sov. Phys. JETP, 1964, 19, 560.
- 33 - L.D. LIVSHITZ, YU, S. GENSHAFT, Sov. Phys. JETP, 1965, 21, 701.
- 34 - L.B. ROBINSON, F. MILSTEIN, A. JAYARAMAN, Phys. Rev., 1964, 134, A 187.
- 35 - L.B. ROBINSON, S.I. TAN, K.F. STERETT, Phys. Rev., 1966, 141, 548.
- 36 - A.R. WAZZAN, R.S. VITT, LB. ROBINSON, Phys. Rev., 1967, 159, 400.
- 37 - A.I. ZAKHAROV, A.M. KADOMTSEVA, E.G. PONYATOVSKII, Sov. Phys. JETP, 1965, 19, 348.
- 38 - G.A. SAMARA, A.A. GIARDINI, Rev. Sci. Instr., 1965, 36, 108.
- 39 - G.A. SAMARA, A.A. GIARDINI, Physics of Solids at High Pressures, Ed. by C.T. TOMIZUKA, Acad. Press. New York, 1966.

- 40 - S. ENDO, S. KUNE, M. KOIZUMI, G. OKAZAKI, E. HIROTA, Phys. Letters, 1965, 18, 232, 1964.
- 41 - R. STEVENSON, M.C. ROBINSON, Can. Jour. Phys., 1965, 43, 1744.
- 42 - C.J.M. ROOYMANS, Sol. St. Com., 1965, 3, 421.
- 43 - D.B. MC WHAN, A.L. STEVENS, Phys. Rev., 1965, 139, A 682.
- 44 - D.B. MC WHAN, E. CORENZWIT, A.L. STEVENS, J. Appl. Phys., 1966, 37, 1355.
- 45 - D.B. MC WHAN, P.C. SOUERS, G. JURA, Phys. Rev., 1966, 143, 385.
- 46 - D.B. MC WHAN, A.L. STEVENS, Phys. Rev., 1967, 154, 438.
- 47 - J.M. LEGER, C. SUSSE, R. EPAIN, B. VODAR, Sol. St. Com., 1966, 4, 197.
- 48 - J.M. LEGER, C. SUSSE, B. VODAR, Sol. St. Com., 1966, 4, 503.
- 49 - J.M. LEGER, C. SUSSE, B. VODAR, Sol. St. Com., 1967, 5, 755.
- 50 - J.M. LEGER, C. SUSSE, B. VODAR, C.R. Acad. Sci. Paris 1967, 265, 892.
- 51 - T. OKAMOTO, N. IWATA, S. ISHIDA, E. TATSUMOTO, J. PHYS. Soc. Japan, 1966, 21, 2727.
- 52 - T. OKAMOTO, H. FUJII, M.T. SURUI, H. FUJIWARA, J. Phys. Soc. Japan, 1967, 22, 337.
- 53 - T. OKAMOTO, H. FUJII, Y. MIDAKA, E. TATSUMOTO, J. Phys. Soc. Japan, 1968, 24, 95.
- 54 - E. TATSUMOTO, H. FUJIWARA, T. OKAMOTO, J. Phys. Soc. Japan, 1968, 25, 1734.
- 55 - N. IWATA, T. OKAMOTO, J. Phys. Soc. Japan, 1968, 24, 948.
- 56 - G.K. SOKOLOVA, K.M. DEMCHUK, K.P. RODIONOV, A.A. SAMOKHVALOV, Sov. Phys. Letters JETP, 1968, 7, 217.
- 57 - G.K. SOKOLOVA, A.A. SAMOKHVALOV, K.P. RODIONOV, A. YU, AFANAS'EV, Sov. Phys., Letters JETP., 1968, 7, 217.
- 58 - S. KUME, S. ENDO, Rev. Sci. Inst., 1966, 37, 289.
- 59 - T. KAMIGAICHI, T. OKAMOTO, N. IWATA, C. TATSUMOTO, J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, 2730.
- 60 - T. KAMIGAICHI, T. OKAMOTO, N. IWATA, C. TATSUMOTO, J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, 2729.

- 61 - T.R. LOREE, R.H. WARNES, E.G. ZUKAS, C.M. FOWLER, *Science*, 1966, 153, 1277.
- 62 - H. BARTHOLIN, Thèse C.N.R.S., A0 177, 6, 1967.
- 63 - H. BARTHOLIN, D. BLOCH, *J. Phys. Chim. Sol.*, 1968, 29, 1063.
- 64 - H. BARTHOLIN, D. BLOCH, R. GEORGES, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1967, 264, 360.
H. BARTHOLIN, D. BLOCH, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1967, 264, 1135.
- 65 - J.E. MILTON, Thèse Un. Florida, 1966.
- 66 - E.G. PONYATOVSKII, A.R. KUTSAR, G.T. DUBOVKA, *Sov. Phys. Cristal*, 1967, 12, 63.
- 67 - R.C. WAYNE, *Phys. Rev.*, 1968, 170, 523.
- 68 - R.C. WAYNE, L.C. BARTEL, *Phys. Lett.* 1968, 28 A, 196.
- 69 - R.A. GRAHAM, *Proc. Inter Congress on Magnetism*, 1967.
- 70 - R.A. GRAHAM, D.H. ANDERSON, J.R. HOLLAND, *J. Appl. Phys.*, 1967, 38, 223.
- 71 - E.P. ROYCE, *Symposium High Dynamic Pressure*, Paris 1967.
- 72 - I.G. CLATOR, N.F. ROSE, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1967, 18, 853.
- 73 - I.G. AUSTIN, P.K. MIRKA, *Phil. Mag.*, 1967, 15, 529.
- 74 - W.E. GARDNER, T.F. SMITH, B.W. HOWLETT, C.W. CHU, A. SWEEDLER, *Phys. Rev.*, 1968, 166, 577.
- 75 - E. FAWCETT, D.B. MC WHAN, R.C. SHERWOOD, M.P. SARACHIK, *Sol. St. Com.*, 1968, 6, 509.
- 76 - N. KAWAI, M. SAKAKIMARA, A. MORIZUMI, A. SAWAOKA, *J. Phys. Soc. Japan*, 1967, 23, 475.
- 77 - P. SCHWOB, O. VOGT, *Phys. Lett.*, 1967, 24 A, 5, 242.
- 78 - W.B. HOLZAPFEL, J.A. COHEN, H.G. DRICKAMER, (preprint) 1968.
- 79 - G.T. ALFIERI, K. KANEMATSU, B. POST, E. BANKS, *Rapport n°3783* (Polytechnic Inst. Brooklyn 1968).
- 80 - V.C. SRIVASTAVA, R. STEVENSON, *Can. Phys.*, 1968, 46, 2703.
- 81 - J.A. KAFALAS, J.M. LONGO, *Mat. Res. Bull.*, 1968, 3, 501.
- 82 - N. MENYUK, J.A. KAFALAS, K. DWIGHT, J.B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.*, 1969, 177, 942.

- 83 - F.P. BUNDY, J. Appl. Phys., 1967, 38, 2446.
- 84 - C. SUSSE, R. EPAIN, B. VODAR, C.R. Acad. Sci. Paris, 1964, 258, 4513.
- 85 - C. SUSSE, R. EPAIN, B. VODAR, Bull Soc. Franc. Min. Cristall. 1963, 86, 437.
- 86 - C. SUSSE, R. EPAIN, C.R. Acad. Sci. Paris, 1966, 263, 613.
- 87 - K.P. BELOV, Magnetic transitions, Consultants Bureau, New York 1961.
- 88 - H.T. HALL, Rev. Sci. Inst., 1960, 31, 125.
- 89 - F.R. BOYD, Modern Very High Pressure Techniques, Ed. by R.H. WENTORF, Butterworth 1962.
- 90 - G.C. KENNEDY, P.N. LAMORI, Prog. in very high pressure Research, John Wiley and Sons, New-York, 1961.
- 91 - R.N. JEFFERY, J.D. BARNETT, H.B. VANFLEET, H.T. HALL, J. Appl. Phys., 1966, 37, 3172.
- 92 - L.F. VERESCHAGIN, E.V. ZUBOVA, I.P. BUIMOVA, K.P. VOORDIMA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1966, 169, 174.
- 93 - J.C. HAYGARTH, H.D. LUDEMANN, J.G. GETTING, G.C. KENNEDY, Symp. Accurate Characterization of High Pressure Environment Octobre 1968, Gaithersburg, U.S.A.
- 94 - C.W.F.T. PISTORIUS, E. RAPOPORT, J.B. CLARK, Rev. Sci. Inst. 1967, 38, 1741.
- 95 - R.J. ZETO, H.B. VANFLEET, E. HRYCKOWIAN, C.D. BOSCO, Symp. Gaithersburg 1968.
- 96 - R.E. HANNEMAN, H.M. STRONG, J. Appl. Phys., 1965, 36, 523.
- 97 - R.E. HANNEMAN, H.M. STRONG, J. Appl. Phys., 1966, 37, 612.
- 98 - R.E. HANNEMAN, H.M. STRONG, Symp. Gaithersburg, 1968.
- 99 - G.C. KENNEDY, Comm. Privée. 1967.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- 1 - R.C. WAYNE, Phys. Rev., 1968, 170, 523.
- 2 - S. ARAJS, R.V. COLVIN, J. Appl. Phys., 1964, 35, 2424.
- 3 - S. ARAJS, J. Appl. Phys., 1965, 36, 1136.
- 4 - K.K. GEISLER, H. LANGE, Zeit. Ang. Phys., 1966, 21, 357.
- 5 - J. CRANGLE, G.C. HALLAM, Proc. Roy. Soc., 1963, 272 A, 119.
- 6 - R. BOZORTH, Ferromagnetism Van Nostrand, 1951.
- 7 - J.M. LEGER, C. SUSSE, R. EPAIN, B. VODAR, Sol. St. Com., 1966, 4, 197.
- 8 - L. PATRICK, Phys. Rev., 1954, 93, 384.
- 9 - D. BLOCH, Ann. Phys., 1966, 93.
- 10 - T. OKAMOTO, H. FUJII, M. TSURUI, H. FUJIWARA, J. Phys. Soc. Japan, 1967, 22, 337.
- 11 - P.W. BRIDGMAN, Proc. Am. Acad., 1949, 77, 187.
- 12 - J.M. LEGER, C. SUSSE, B. VODAR, Sol. St. Com., 1966, 4, 503.
- 13 - W.F. CLAUSSEN, Rev. Sci. Inst., 1960, 31; 878.
- 14 - Z.S. BASINSKI, H. HUME-ROTHERY, A.L. SUTTON, Proc. Roy. Soc. 1951, 43, 1815.
- 15 - L. KAUFMAN, E.V. CLOUGHERTY, R.J. WEISS, Act. Métal., 1963, 323.
- 16 - G.C. KENNEDY, R.C. NEWTON, Solids under Pressure, Mc GrawHill New York, 1962.
- 17 - J.M. LEGER, C. SUSSE, B. VODAR, Sol. St. Com., 1967, 5, 755.
- 18 - R.A. GRAHAM, D.H. ANDERSON, J.R. HOLLAND, J. Appl. Phys., 1967, 38, 223.
- 19 - R.A. GRAHAM, Proceedings International Congress on Magnetism, 1967.
- 20 - L.D. LIVSHITZ, YU. S. GENSHAFT, Sov. Phys., JETP 1964, 19, 560.
- 21 - L.D. LIVSHITZ, YU. S. GENSHAFT, Sov. Phys., JETP 1965, 21, 701.
- 22 - A.I. ZAKHAROV, A.M. KADOMTSEVA, R.Z. LEVITIN, E.G. PONYATOVSKI. Sov. Phys., JETP 1964, 19, 348.

- 23 - C. KITTEL, Phys. Rev., 1960, 120, 335.
- 24 - J.M. LEGER, C. SUSSE, B. VODAR, C.R. Acad. Sci. Paris 1967, 265, 892.
- 25 - G. BOCQUILLON, Communication privée 1968.
- 26 - R.C. DEVRIES, Rapport General Electric, 1967, 67 C, 155.
- 27 - C.W.F.T. PISTORIUS, E. RAPOPORT, JB. CLARK, Rev. Sci. Inst. 1967, 38, 1741.
- 28 - R.N. JEFFERY, J.D. BARNETT, H.B. VANFLEET, H.T. HALL, J. Appl. Phys., 1966, 37, 3172.
- 29 - R.J. ZETO, H.B. VANFLEET, E. HRYCKOWIAN, C.D. BOSCO, Symposium on the accurate characterization of the high pressure environment, Octobre 1968, Gaithersburg U.S.A.
- 30 - D.B. MC WHAN, A.L. STEVENS, Phys. Rev. 1965, 139, A 682.
- 31 - J.M. LEGER, C. SUSSE, B. VODAR, Experimental determination of Curie points of ferromagnets up to 90 kilobars. Possible use for calibration of high pressure, Gaithersburg, 1968.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- 1 - A.B. PIPPARD, The elements of classical thermodynamics, Cambridge Univ. Press, 1957.
- 2 - L. LANDAU, Physique Statistique - Editions Mir-Moscou 1957.
- 3 - G.A. SAMARA, J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, 121.
- 4 - P. EHRENFEST, Comm. Leiden Suppl., 1933, 756.
- 5 - Y. TINO, T. MAEDA, J. Phys. Soc. Japan, 1968, 24, 729.
- 6 - K.P. BELOV, Magnetic Transitions, Consultants Bureau, New York, 1961.
- 7 - J.S. KOUVEL, R.H. WILSON, J. Appl. Phys., 1961, 32, 435.
- 8 - D. BLOCH, Ann. Phys., 1965, 10.
- 9 - M. KORNETZKI, Z. Physik, 1943, 44, 296.
- 10 - L. NEEL, Ann. Phys., 1937, 8, 237.
- 11 - C.R. BEAN, D.S. RODBELL, Phys. Rev., 1962, 126, 104.
- 12 - Z.S. BASINKI, W. HUME-ROTHERY, A.L. SUTTON, Proc. Roy. Soc. 1955, 229 A, 459.
- 13 - N. RIDLEY, H. STUART, Brit. J. Appl. Phys., 1968, 1, 1291.
- 14 - F. RICHTER, U. LOTTER, Phys. Stat. Sol., 1969, 34, K 149.
- 15 - K.K. GEISLER, R. KOHLAAS, Z. fur Ang. Physik, 1965, 18, 458.
- 16 - R.M. BOZORTH, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Co, NewYork 1951.
- 17 - Ya. A. KRAFTMAKER, T. Yu. ROMASHINA, Sov. Phys. Sol. St., 1966, 7, 2040.
- 18 - E.I. KONDORSKII, V.L. SEDOV, Sov. Phys., JETP 1960, 11, 561.
- 19 - J.H.M. STOELINGA, Thèse, Amsterdam, 1967.
- 20 - G.A. ALERS, J.R. NEIGHBOURS, H. SATO, J. Phys. Chem. Solids, 1960, 13, 55.
- 21 - F. KRAUSS, H. WARNCKE, Zeit . Metal., 1955, 46, 61.
- 22 - E. TATSUMOTO, H. FUJIWARA, H. TANGE, T. MIRAOKA, J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, 1348.
- 23 - F. HEGG, archives, 1910, XXX, 16.

- 24 - G.R. JOHANSEN, H.H. NELSON, J.H. GARDNER, J. Appl. Phys., 1968, 39, 2152.
- 25 - H. EBERT, A. KUSSMAN, Physik Z., 1937, 38, 437.
- 26 - W. DORING, Z. Phys., 1936, 103, 560.
- 27 - K.K. GEISLER, Z. Fur Ang. Phys., 1966, 21, 357.
- 28 - J.S. KOUVEL, J. Appl. Phys., 1964, 35, 940.
- 29 - R.A. GRAHAM, D.H. ANDERSON, J.R. HOLLAND, J. Appl. Phys., 1967, 38, 223.
R.A. GRAHAM, Proc. Int. Cong. on Magnetism, 1967.
- 30 - J.S. KOUVEL, Phys. Rev. Lett., 19, 18, 543.
- 31 - L. ZSOLDOS, Phys. Stat. Sol., 1967, 20, K 25.
- 32 - J.S. KOUVEL, J. Appl. Phys., 1966, 37, 1257.
- 33 - H.H. POTTER, Proc. Roy. Soc., 1934, 146, 362.
- 34 - N.D. LANG, H. EHRENREICH, Phys. Rev., 1968, 168; 605.
- 35 - J.H. WOOD, Phys. Rev., 1962, 126, 517.
- 36 - J. KANAMORI, Prog. Theoret. Phys. (Kyoto), 1963, 30, 2 K.
- 37 - L. HODGES, H. EHRENREICH, N.D. Lang, Phys. Rev. 1966, 152, 505.
- 38 - C. HERRING, Magnetism, G. Rado & H. Shuhl, Academic Press, New-York, 1966, 4.
- 39 - J.H. VAN VLECK, Rev. Mod. Phys., 1953, 25, 220.
- 40 - V. HEINE, Phys. Rev., 1967, 153, 673.
- 41 - T. OKAMOTO, H. FUJII, M. TSURUI, H. FUJIWARA, E. TATSUMOTO, J. Phys. Soc. Japan, 1967, 22, 337.
- 42 - L. KAUFMAN, E.V. CLOUGHERTY, R.J. WEISS, Act. Metal., 1963, 11, 323.
- 43 - R.J. WEISS, Proc. Phys. Soc., 1963, 82, 281.
- 44 - J.C. JAMIESON, A.W. LAWSON, J. Appl. Phys., 1962, 33, 776.
- 45 - C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics, Ed. John Wiley and Sons, New York, 1967.
- 46 - M. SHIGA, Sol. St. Com., 1969, 7, 559.

- 47 - C.S. HARGITAI, Phys. Lett., 1965, 17, 178.
- 48 - F. BERTAUT, F. DE BERGEVIN, G. ROULT, C.R. Acad. Sci. Paris, 1963, 256, 1688.
- 49 - G. SHIRANE, R. NATHANS, C.W. CHEN, Phys. Rev., 1964, 134, A 1547.
- 50 - C. KITTEL, Phys. Rev., 1960, 120, 335.

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V^e

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ETAT

THESE DE : ES SCIENCES PHYSIQUES

Nom : LEGER

Prénoms : Jean-Michel

Né (e) le 12 Mars 1942 à ISSOUDUN Dép^t Indre

SUJETS

1^{ère} THESE : " Transformation de phases dans les solides ferromagnétiques
sous très haute pression."

2^e THESE (Propositions faites par la Faculté) :

Vu et approuvé

Paris, le 13 Mai 1970

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris



X. Gauthier

